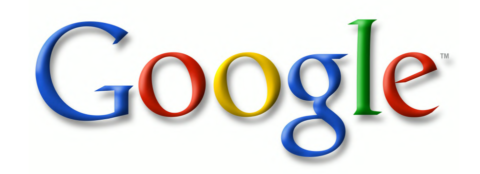


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

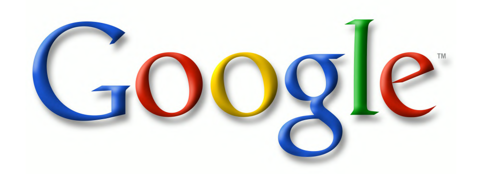
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Chem 1509.00.3



Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

GEORGE HAYWARD, M.D.,

OF BOSTON,

(Class of 1809).





HANDBUCH

DER

SPECTROSCOPIE

VON

H. KAYSER

PROFESSOR DER PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT BONN.

VIERTER BAND

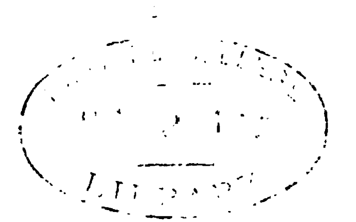
MIT 1 TAFEL UND 137 FIGUREN.

LEIPZIG

VERLAG VON S. HIRZEL

1908.

Chem 1509.00.3



Hayward fund
(IV)

Das Recht der Übersetzung ist vorbehalten.

VORWORT ZUM VIERTEN BANDE.

Der vorliegende vierte Band vervollständigt den dritten, da er die weiteren, mit der Absorption zusammenhängenden Erscheinungen und Fragen behandelt.

Im übrigen ist sein Inhalt ein sehr verschiedenartiger. Die umfangreichen drei ersten Kapitel über die Absorptionsspectra der pflanzlichen und thierischen Farbstoffe werden wahrscheinlich manchem Physiker überflüssig erscheinen, er würde sie in botanische, zoologische und medicinische Werke verweisen. Auch ich habe geschwankt, ob ich sie behandeln solle, namentlich da ich eine unverhältnismässige Mühe voraussah, die mir das Einarbeiten in mir vielfach unbekannte Gebiete verursachen würde. Aber es schien mir schliesslich doch nicht angängig, dass die charakteristischen Absorptionsspectra dieser wichtigsten aller existierenden Stoffe in einem Handbuch der Spectroscopie mit Stillschweigen übergangen würden, zumal sie auch sonst nirgends eine ausführliche zusammenhängende Darstellung erfahren haben. Der ungenügende Zustand unserer Kenntnisse auch auf diesem Gebiete bedingte dann leider die Breite der Darstellung.

Im Gegensatz zu diesen rein experimentellen Kapiteln ist das folgende rein theoretisch. Ich hoffe, dass diese Arbeit meines Kollegen Pflüger sich als äusserst nützlich erweisen wird, denn sie bringt zum ersten Mal eine Sichtung und kritische Bearbeitung der umfangreichen Litteratur über den Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion.

Auch die beiden folgenden Kapitel, über Phosphorescenz und Fluorescenz, deren zweites ich Prof. Konen verdanke, der sich auch den früheren Bänden als treuer Mitarbeiter erwiesen hat, bringen vollständig Neues. Es wird in ihnen zum ersten Mal eine ausführliche Darstellung dieser interessanten Erscheinungen gegeben, die in allen mir bekannten Lehr- und Handbüchern so stiefmütterlich behandelt werden, dass man von ihrem Umfange und ihrer Bedeutung keine Ahnung erhält.

Die Litteratur ist wieder so weit wie möglich bis zur Drucklegung verwerthet; da aber der Druck bereits im November 1906 begonnen hat, sind die ersten Kapitel gegen heute nothwendig um etwa anderthalb Jahre zurück.

So hoffe ich denn, dass auch dieser Band nutzbringend für die Wissenschaft und anregend für weitere Forschung wirken wird, wie die vorher gehenden Bände das zu meiner grossen Freude gethan haben.

Bonn, December 1907.

H. Kayser.

INHALTSVERZEICHNIS.

Verzeichnis benutzter Abkürzungen.

Da in diesem Bande eine große Anzahl von Zeitschriften häufiger citiert sind, welche in den vorigen Bänden nicht zu erwähnen waren, sei ein Verzeichnis der benutzten Abkürzungen vorausgeschickt.

A.

Ann. des sc. nat. (Botan) = Annales des sciences naturelles, comprenant la zoologie, la botanique l'anatomie. — Botanique. Paris, 8°.

Arch. d. Heilkde. = Archiv der Heilkunde, redigiert von Prof. E. Wagner, Leipzig, 8°.

Arch. d. Math. u. Phys. = Archiv der Mathematik und Physik, begründet von J. A. Grunert, Greifswald; jetzt Leipzig und Berlin bei Teubner, 8°.

Arch. de physiol. norm. et path. = Archives de physiologie normale et pathologique. Dirigée par Brown Séquard, Charcot et Vulpian. Paris, 8°.

Arch. f. experm. Pathol. u. Pharm. = Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, begründet von Klebs, Naunyn, Schmiedeberg. Leipzig, 8°.

Arch. f. Hygiene = Archiv für Hygiene, begründet von Pettenkofer. Leipzig bei R. Oldenbourg, 8°.

Arch. f. klin. Med. = Deutsches Arch. f. klin. Med.

Arch. f. mikr. Anat. = Archiv für mikroscopische Anatomie, herausgegeben von M. Schultze Bonn, 8°.

Arch. f. Ophthalm. = Albrecht von Graefe's Archiv der Ophthalmologie, Berlin, 8°.

Arch. zool. expér. et gén. = Archives de zoologie expérimentale et générale. Publiées sous la direction de Lacaze-Duthiers. Paris, 8°.

B.

Baumgartner Zs. f. Phys. u. verw. Wiss. = Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften, von Baumgartner u. Ettinghausen, Wien, 8°.

Beitr. z. Biol. d. Pfl. = Beiträge zur Biologie der Pflanzen, herausgegeb. von Ferd. Cohn Breslau bei Kern, 8°.

Berlin. klin. Wochensch. = Berliner klinische Wochenschrift, Organ für praktische Aerzte, redig. von Posner, Berlin bei Hirschwald, 8°.

Biol. Centrbl. = Biologisches Centralblatt; herausgegeb. von Rosenthal, Erlangen, 8°.

Bot. Centrbl. = Botanisches Centralblatt; referierendes Organ für das Gesammtgebiet der Botanik des In- und Auslandes. Cassel bei Fischer.

Botanical Gazette = The botanical Gazette. Begründet von A. Henfrey, London.

Bot. Jahresber. = Botanischer Jahresbericht. Systematisch geordnetes Repertorium der botanischen Litteratur aller Länder. Breslau.

Brit. med. J. = The British medical Journal, being the Journal of the British medical association. London, 4°.

Bull. d. l. soc. ind. de Mulhouse = Bulletin de la société industrielle de Mulhouse. Mulhouse, 8°.

Bull. soc. bot. de France = Bulletin de la société botanique de France. Paris, 8°.

C.

Centrbl. f. d. med. Wiss. = Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften. Redig. von J. Rosenthal, Berlin bei Hirschwald, 8°.

Centrbl. f. Mineral. = Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie in Verbindung mit dem neuen Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, herausgegeb. von M. Bauer. Stuttgart bei Schweizerbart, 8°.

Centrbl. f. innere Med. = Centralblatt für innere Medicin, Fortsetzung des Centralblatt für klinische Medicin. Leipzig bei Breitkopf u. Härtel, 8°.

Centr. f. klin. Med. = Centralblatt für klinische Medicin, herausgeg. von Rühle u. Finkler, Bonn.

Comm. Bonon. = De Bononiensi scientiarum et artium instituto atque academia commentarii. Bononiae 4°, 1748—1791.

C. R. soc. biol. = Comptes rendus des séances et mémoires de la société biologique. Paris bei G. Masson, 8°.

Crell chem. Ann. = Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, von L. Crell, Leipzig 1784—1803, 8°.

Crell chem. J. = Chemisches Journal für die Freunde der Naturlehre . . . von L. Crell, Lemgo 1778—1881, 12°.

Crell die neuest. Entd. i. d. Chem. = Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, gesammelt von L. Crell, Leipzig 1780—1786, 8°.

Crell, Neues chem. Arch. = Neues chemisches Archiv, herausgegeben von L. Crell, Leipzig 1784—1791, 8°.

D.

Delamétherie J. de phys. = Journal de physique de chimie et d'histoire naturelle par J. Cl. Lamétherie. Paris, 4°.

Deutsches Arch. f. klin. Med. = Deutsches Archiv für klinische Medicin, begründet von Ziemssen und Zenker.

Deutsche med. Wochenschr. = Deutsche medicinische Wochenschrift. Mit Berücksichtigung des deutschen Medicinalwesens, herausgegeb. von Guttmann. Berlin bei G. Reimer.

Deutsche Zs. f. Chirurgie = Deutsche Zeitschrift für Chirurgie. Leipzig bei Vogel, 8°.

Doves Rep. d. Phys. = Repertorium der Physik. Enthaltend eine vollständige Zusammenstellung der neueren Fortschritte dieser Wissenschaft, herausgegeb. von H. W. Dove und L. Moser. Berlin, 8°.

Dubois Arch. f. Physiol. = Archiv für Physiologie. Physiologische Abtheilung des Archiv für Anatomie und Physiologie, herausgegeb. von E. Du Bois Reymond. Leipzig, 8°.

E.

Engelmann Arch. f. Physiol. Fortsetzung des vorigen.

Erdmann J. = Journal für praktische Chemie, gegr. von Erdmann. Leipzig, 8°.

F.

Férussac Bull. Sci. Math. = Bulletin des sciences mathématique, astronomiques, physiques et chimiques. Par le Baron de Férussac. Paris, 8°.

Flora = Flora oder allgemeine botanische Zeitung, herausgegeb. von der k. bayr. botanischen Gesellschaft in Regensburg. Regensburg, 4°.

Fortschr. d. Med. = Fortschritte der Medicin, herausgegeb. von C. Friedländer. Berlin, 8°.

G.

Gehlen J. = Journal für die Chemie und Physik, von A. F. Gehlen. Berlin, 8°.

Graefe Arch. = Archiv der Ophthalmologie, herausgegeb. v. Albrecht von Graefe, Berlin, 8°.

Gren's Neues J. d. Phys. = Neues Journal der Physik, herausgegeb. von Fr. A. C. Gren. Halle und Leipzig, 8°.

Günsburg Zs. f. klin. Medic. = Zeitschrift für klinische Medicin, herausgegeb. von Dr. F. Günsburg, Breslau bei Max u. Co., 8°.

H.

Hamburger Mag. = Hamburger Magazin oder gesammelte Schriften, zum Unterricht und Vergnügen aus der Naturforschung und den angenehmen Wissenschaften überhaupt Hamburg, 8°.

Heller Arch. f. physiol. u. pathol. Chem. = Archiv für die physiologische und pathologische Chemie und Microscopie in ihrer Anwendung auf die practische Medicin, herausgegeb. von Heller. Wien, 8°.

Hist. de l'acad. roy. d. sc. et belles lettres de Berlin = Histoire de l'Académie royale des sciences et des belles lettres de Berlin, avec les Mémoires. Berlin 1746–1771, 4°.

Hist. de l'acad. roy. d. sc. Paris = Histoire de l'Académie royale des sciences. 4°. Paris von 1702 an.

J.

Jahresber. d. Chem. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Giessen, 8°.

J. de physiol. et de pathol. gén. = Journal de physiologie et de pathologie générale. Paris bei Masson & Co., 8°.

J. Linnean soc. (Botany) = Journal of the proceedings of the Linnean society, London, 8°. (Abtheilung Botanik).

J. of anat. and physiol. = The journal of anatomy and physiology. London bei Macmillan & Co., 8°.

J. of botany = The journal of Botany, British and Foreign, begründet durch B. Seemann. London, 8°.

J. of physiol. = The Journal of Physiology, edit. by Forster. London u. Cambridge, 8°.

K.

Kastner Arch. f. d. ges. Naturlehre = Archiv für die gesammte Naturlehre, herausgegeb. von K. G. Kastner. Nürnberg, 8°.

L.

Lancet = The Lancet. London, 4°.

Liebigs Ann. = Annalen der Chemie und Pharmacie, begründet durch Liebig. Heidelberg, 8°.

Liouville J. de math. = Journal des Mathématiques pures et appliquées par J. Liouville. Paris, 4°.

M.

Maly Jahresber. = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, herausgeg. von R. Maly, Wien bei W. Müller, 8°.

Medic. Jahrb. = Medicinische Jahrbücher, herausgegeb. von der k. k. Gesellschaft der Aerzte. Wien, 8°.

Miscellanea Berolinensia = Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum ex scriptis Societatis regiae scientiarum exhibitis edita. 4°, 1710—1743.

Monthly micr. J. = The monthly microscopical Journal. Transactions of the royal Microscopical Society and record of histological research at home and abroad. London, 8°.

Morphol. Jahrb. = Morphologisches Jahrbuch. Eine Zeitschrift für Anatomie und Entwicklungsgeschichte, herausgegeb. von C. Gegenbauer. 8°.

Müller Arch. f. Anat u. Physiol. = Archiv für Anatomie, Physiologie und wissenschaftliche Medicin, herausgegeb. von Joh. Müller. Berlin, 8°.

Münchener med. Wochenschr. = Münchener medicinische Wochenschrift, früher ärztliches Intelligenzblatt. Organ für amtliche und praktische Aerzte. München bei Lehmann, 4°.

N.

Nicholson J. = Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts. By W. Nicholson. London, 8°.

Nova acta acad. sc. imp. Petropol. = Nova acta Academiae Scientiarum Imperialis Petropolitanae. Petropoli, 4°.

P.

Pflüger Arch. f. ges. Physiol. = Archiv für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere, herausgegeb. von E. F. W. Pflüger. Bonn, 8°.

Phil. Trans. Abridg. = The Philosophical Transactions and Collections Abrid'g and Dispos'd under General Heads. London, von 1705 an.

Photogr. Mitth. = Photographische Mitteilungen. Zeitschrift des Vereins zur Förderung der Photographie . . . Begründet von H. W. Vogel. Berlin bei R. Oppenheimer, 8°.

Physik. Zs. = Physikalische Zeitschrift, herausgeg. von Riecke u. Simon. Leipzig bei Hirzel, 4°.

Prager Vierteljahrsschr. f. d. pract. Heilkde. = Vierteljahrschrift für die praktische Heilkunde, herausgegeb. von der medicinischen Facultät in Prag. Prag bei André, 8°, 1844—1879.

Pringsheim Jahrb. f. wiss. Bot. = Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik, herausgegeb. von Pringsheim. Berlin bei Hirschwald, 8°.

Proc. Lond. math. soc. = Proceedings of the London Mathematical Society. London, 8°.

Proc. zool. soc. London = Preceedings of the Zoological Society London. London bi Taylor, Longmann . . ., 8°.

Q.

Qu. J. microsc. sc. = Quarterly Journal of Microscopical Science. London, 8°.

Qu. J. of sc. = Quarterly Journal of Science. London, 8°.

R.

Rev. de médicine = Revue de médicine. Paris bei Alcan, 8°.

Rev. gén. des sc. pures et appl. = Revue générale des Sciences pures et appliquées. Paris bei A. Colin, 4°.

Rev. Scientif. = La revue scientifique de la France et de l'étranger. Paris, 4°.

Rozier Observ. s. l. phys. = Observations sur la physique, l'histoire naturelle et sur les arts par l'abbé Rozier, Paris, 4°. 1773—1793.

S.

Sitzber. physik. med. Ges. Würzburg = Sitzungsbericht der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg. Würzburg bei Stahel, 8°.

T.

Taylor Scient. Mem. = Scientific Memoirs, selected from the Transactions of Foreign Academies and Learned Societies and from Foreign Journals. By R. Taylor, J. Tyndall and W. Francis, London, 8°.

V.

Verh. physik.-med. Ges. Würzburg = Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg. 8°.

Vidensk. Selsk. Skr. = Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs skrivter. Kjöbenhavn. 4°.

Vierteljahrsschr. f. ger. Med. = Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin und öffentliches Sanitätswesen. Berlin bei Hirschwald, 8°.

Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. = Vierteljahrschrift für praktische Pharmacie, herausgegeb. von G. C. Wittstein. München, 8°.

Virchow Arch. f. pathol. Anat. = Archiv für pathologische Anatomie und für klinische Medicin, herausgegeb. von R. Virchow u. B. Reinhardt. Berlin, 8°.

W.

Wien. klin. Wochenschr. = Wiener klinische Wochenschrift. Organ der k. k. Gesellschaft der Aerzte in Wien. Wien, 4°.

Z.

Zool. Anz. = Zoologischer Anzeiger, von J. V. Carus, Leipzig bei Engelmann, 8°.

Zs. f. Unterricht = Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht, herausgegeb. von Poske. Berlin bei Springer, 4°.

Zs. f. Biologie = Zeitschrift für Biologie. München, 8°.

Zs. f. Heilkde. = Zeitschrift für Heilkunde, als Fortsetzung der Prager Vierteljahrschrift. Prag bei Tempsky, 8°.

Zs. f. Hygiene = Zeitschrift für Hygiene, herausgegeb. von R. Koch und C. Flügge. Leipzig bei Veit & Co, 8°.

Zs. f. rationelle Medic. = Zeitschrift für rationelle Medicin. Heidelberg bei Winter, 8°.

Zs. f. wiss. Microsc. = Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroscopie und für mikroscopische Technik. Braunschweig bei Schwetschke & Co., 8°.

Zs. f. wiss. Photogr. = Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Leipzig bei Barth, 8°.

Zs. f. wiss. Zool. = Zeitschrift für wissenschaftliche Zoologie, begründet von Siebold und Kölliker. Leipzig, 8°.

KAPITEL I.

NATÜRLICHE FARBSTOFFE DER PFLANZEN.

EINLEITUNG.

1. Die Farbenpracht der uns umgebenden Pflanzen- und Blüthenwelt musste früh die Frage nach den Stoffen, welche sie hervorrufen, herausfordern. In der ersten Zeit, dem Anfang des neunzehnten Jahrhunderts, beschäftigten ausschliesslich chemische Fragen die Forscher, erst nachdem Brewster das Absorptionsspectrum des Chlorophylls und seine Fluorescenz gefunden hatte, treten auch Physiker in die Reihe der Beobachter, bis dann allmählich die Frage nach der Natur dieser Stoffe reine Domäne der Botaniker und Chemiker wird.

Vor allem beschäftigte man sich natürlich mit dem verbreitetsten der Stoffe, dem grünen Chlorophyll, aber trotz der ungeheueren Zahl von Arbeiten, die sich mit ihm befassen — sie wird ein halbes Tausend wohl weit überschreiten — sind unsere Kenntnisse noch höchst unvollkommen, wenn auch manche wichtige Thatsachen heute feststehen. Die Geschichte dieser Untersuchungen ist eine wenig erfreuliche; in der Regel findet jeder, dass seine Vorgänger ganz falsch beobachtet hätten, und erfährt bei seinen Nachfolgern die gleiche Beurtheilung; lebhafte Streitigkeiten sind nicht selten. — Erst in neuester Zeit scheint, namentlich dank den Untersuchungen von Schunck und Marchlewski, einiges Licht in die Verhältnisse zu kommen.

Die Gründe für diese Unsicherheit sind folgende: Wenn man zur Untersuchung chemische Methoden heranzieht, so ist die äusserst complicirte Zusammensetzung vieler der in Betracht kommenden Farbstoffe ein ganz ungewöhnliches Hinderniss; kommen doch Stoffe vor, deren Molecul nach der Formel 1000 bis 2000 Atome enthalten soll. Dass da die quantitative Analyse sehr unsichere Auskunft giebt, versteht sich von selbst. Aber bei den meisten Stoffen kommt es überhaupt nicht so weit: in den Pflanzen haben wir meist ein Gemisch von verschiedenen Farbstoffen, Säuren, fett- oder wachsartigen Substanzen, welche wir erst aus der Pflanze ausziehen und trennen müssen. Die dazu verwandten Mittel, Alcohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff usw. oder auch Säuren und Alcalien, ziehen aber in der Regel nicht einen, sondern

mehrere der vorhandenen Stoffe aus, die dann auf chemischem Wege zu trennen sind. Da aber die Farbstoffe in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich sind, so liegt dieselbe Schwierigkeit vor, wie bei der Trennung der seltenen Erden: die Stoffe lassen sich kaum rein darstellen. Die Schwierigkeit wird aber hier noch wesentlich erhöht durch den Umstand, dass die complicirten organischen Substanzen durch jede chemische Reaction verändert werden oder verändert werden können. Das gilt schon für das erste Ausziehen der Stoffe aus dem lebenden Blatt: wir können nie sicher sein, ob nicht die erhaltenen Stoffe ganz andere geworden sind, namentlich wenn Säuren oder Alcalien angewandt wurden. So kommt es sehr oft, dass, was der eine für den unveränderten Farbstoff hält, der andere für ein Zersetzungsproduct desselben erklärt.

Die zweite Untersuchungsmethode gründet sich auf die meist sehr characteristischen Absorptionsspectra der Farbstoffe und ihrer Zersetzungsproducte. Aber auch hier treten unendliche Schwierigkeiten auf: Da die einzelnen Substanzen schwer rein zu erhalten sind, erhält man leicht auch die Banden der Verunreinigungen. Diese werden dann von dem einen als dem betreffenden Stoff selbst angehörig betrachtet, von anderen aber weggelassen, kurz das Spectrum ganz verschieden beschrieben. Dazu kommt noch die allen Absorptionsspectren anhaftende Unsicherheit, die dadurch entsteht, dass das Spectrum bei verschiedener Concentration oder Schichtdicke ganz verschieden aussieht, dass die Ränder der unscharfen Bänder sich nur ungenau messen lassen, dass die Bänder der verschiedenen Stoffe sich zum Theil nur durch geringe Unterschiede der Lage unterscheiden. Sehr in Betracht kommt auch der Umstand, dass das Absorptionsspectrum derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Lage der Banden zeigt — kurz, wenn man die verschiedenen Angaben für z. B. Chlorophyll zusammenstellt, so bleibt keine Stelle des Spectrums, wo nicht der eine oder der andere Absorption gefunden hat. Das Absorptionsspectrum ist daher ein nur mit grosser Vorsicht zu gebrauchendes Characteristicum, es lassen sich eigentlich nur die Messungen eines und desselben Forschers halbwegs mit einander vergleichen.

Sehr bedenklich scheint es mir, wenn einzelne Forscher ausschliesslich auf Unterschiede des Absorptionsspectrums hin neue Stoffe annehmen. Man kommt dann leicht dazu, deren Zahl ins unbegrenzte zu steigern, wie es namentlich von dem sonst so verdienten Sorby geschehen ist. Er und andere haben dabei manchmal übersehen, oder damals nicht gewusst, dass das Absorptionsspectrum ein nichts weniger als unveränderliches Characteristicum ist (vergl. Band III, Kap. 2), dass es nicht nur mit dem Aggregatzustand und Lösungsmittel, sondern auch durch indifferent erscheinende Zusätze modificirt, oft vollständig geändert werden kann.

Sehr schädlich für den Fortschritt ist es gewesen, dass ein Theil der Forscher nur durch chemische, ein anderer Theil nur durch optische Characteristica ihre Stoffe erkannt oder gekennzeichnet haben. Sie redeten gewissermassen verschiedene Sprachen, deren Uebersetzung in einander oft nicht möglich ist.

Um die Confusion vollständig zu machen, kommt noch ein Umstand hinzu, die Einführung immer neuer Namen, resp. der Gebrauch desselben Namens für verschiedene Dinge. So will der eine unter Chlorophyll den im lebenden Blatt vorhandenen Farbstoff verstanden wissen; ein anderer den aus dem Blatt z. B. durch Alcohol ausgezogenen Stoff. Ein dritter sagt, das Extract enthalte ein Gemisch von Stoffen, er verstehe unter Chlorophyll nur den grünen Bestandtheil. Der eine stellt ein Farbstoffproduct her, welches bestimmte chemische Reactionen zeigt, und giebt ihm einen Namen; ein anderer, der nur spectroscopisch untersucht, giebt demselben Stoff einen neuen Namen, der nur auf das Spectrum basirt ist, oder er giebt den alten Namen einem Stoff, den er für identisch mit dem alten hält, der aber in Wahrheit davon verschieden ist. Nicht selten auch wird ein Name, der früher für einen Stoff eingeführt war, dessen Nichtexistenz inzwischen erwiesen ist, auf einen neuen Stoff übertragen.

Durch alle diese Umstände ist bewirkt worden, dass auf dem Gebiete der Pflanzenfarbstoffe eine ungeheuere Unsicherheit und Confusion herrscht, dass es Monate langer Arbeit bedarf, ehe man sich einigermassen klar gemacht hat, was denn eigentlich an sicheren Resultaten vorliegt.

Wenn ich im Folgenden versuche, ein Bild unserer Kenntnisse zu geben, so muss ich im Voraus bemerken, was eigentlich selbstverständlich ist, dass ein grosser Theil der Untersuchungen für mich nicht in Betracht kommt, vor allem nicht die Fragen, welche sich auf den Ort und den Zustand der Farbstoffe in den Theilen der Pflanze beziehen, oder auf die Aufgaben, die diese Stoffe in der Pflanze zu erfüllen haben, namentlich die Assimilation, ebenso auf die Bildung und Umbildung der Farbstoffe in den Pflanzen. Auch eine ganze Reihe rein chemischer Fragen kann ich bei Seite lassen; da ich nur das spectroscopische Verhalten zu besprechen habe, werde ich alle diese Fragen nur gelegentlich zu streifen haben, soweit sie für uns hier von Interesse sind.

Ich glaube, die Darstellung am besten, am kürzesten und am präcisesten geben zu können, wenn ich eine etwas ausführlichere historische Darstellung der Entwickelung der Kenntnisse — wieder nur soweit sie uns interessirt — vorrausschicke, dann aber jeden einzelnen der eingeführten Namen bespreche und, soweit es sich um ein besonderes Individuum handelt, die spectroscopischen Charactere angebe. Zuvor aber muss ich das sehr umfangreiche Verzeichniss der benutzten Litteratur bringen, um mich durch Ziffern darauf beziehen zu können. Das Verzeichniss wird dem noch sehr unvollständig erscheinen, der auch die biologischen, chemischen usw. Fragen ins Auge fasst, ist aber wie ich glaube, in Bezug auf das spectroscopische Verhalten der Körper ziemlich vollständig, geht über diesen Bedarf sogar stellenweise hinaus. Ich führe nur die Abhandlungen und Bücher auf, welche ich gelesen habe; eine ganze Anzahl anderer ist in mir nicht zugänglichen Zeitschriften erschienen, ich werde sie im Text citiren, soweit ich sie nach Referaten berücksichtigen kann.

2. Litteratur für Pflanzenfarbstoffe.

[1] Th. Anderson, Ueber die Farbstoffe der Morinda citrifolia. J. f. pract. Chem. **47**. p. 431—440 (1849).

[2] A. J. Ångström, Ueber die grüne Farbe der Pflanzen. Pogg. Ann. **93**. p. 457—480 (1854).

[3] G. Arcangeli, Sopra l'esperimento di Kraus. Malpighia **3**. p. 3—4 (1889)* Bot. Jahresber. **17**. 1 p. 50—51 (1889).

[4] A. Arnaud, Recherches sur les matières colorantes des feuilles; identité de la matière rouge orange avec la carotine, $C_{18}H_{24}O$. C. R. **100**. p. 751—753 (1885).

[5] A. Arnaud, Recherches sur la composition de la carotine, sa fonction chimique et sa formule. C. R. **102**. p. 1119—1122 (1886).

[6] A. Arnaud, Dosage de la carotine contenue dans les feuilles des végétaux. C. R. **104**. p. 1293—1296 (1887).

[7] A. Arnaud, Recherches sur la carotine; son rôle physiologique dans la feuille. C. R. **109**. p. 911—914 (1889).

[8] E. Askenasy, Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls und einiger dasselbe begleitenden Farbstoffe. Bot. Ztg. **25**. p. 225—230, 233—238 (1867).

[9] E. Askenasy, Beiträge zur Kenntniss der Gattung Ectocarpus. Bot. Ztg. **27**. p. 785—790 (1869).

[10] E. Bachmann, Spectroscopische Untersuchungen von Pilzfarbstoffen. Beilage z. Progr. d. Gymn. zu Plauen. Plauen bei Wieprecht 1886, 28 pp.

[11] E. Bachmann, Microchemische Reactionen auf Flechtenstoffe. Flora (2) **45**. p. 291—294 (1887).

[12] E. Bachmann, Ueber nicht krystallisirte Flechtenfarbstoffe. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. **21**. p. 1—61 (1890).

[13] J. Baranetzky, Bemerkungen über die Wirkung des Lichtes auf Vegetationsprocesse und Chlorophyllzersetzung, Bot. Ztg. **29**. p. 193—197 (1871).

[14] H. Becquerel, Mémoire sur l'étude des radiations infrarouges au moyen du phenomène de phosphorescence, Ann. chim et phys. (5) **30**. p. 5—68 (1883).

[15] H. Becquerel et Ch. Brogniart, La matière verte ches les Phyllies, orthoptères de la famille des Phasmides. C. R. **118**. p. 1299—1303 (1894).

[16] J. Berzelius, Ueber die gelbe Farbe der Blätter im Herbst. Liebig's Ann. **21**. p. 257—262 (1837).

[17] J. Berzelius, Ueber den rothen Farbstoff der Beeren und Blätter im Herbste. Liebig's Ann. **21**. p. 262—267 (1837).

[18] J. Berzelius, Untersuchung des Blattgrüns (Chlorophyll). Liebig's Ann. **27**. p. 296—318 (1838).

[19] J. Berzelius, Lettre à M. Pelouze, C. R. **6**. p. 629—644 (1838).

[20] R. Blanchard, Sur une matière colorante des Diaptomus, analogue à la carotine des végétaux. C. R. **110**. p. 292—294 (1890).

[21] Ch. Blarez et G. Denigès, Réaction permettant de différencier les matières colorantes dérivées de la houille des matières colorantes d'origine végétale. Bull. soc. chim. (2) **46**. p. 148—151 (1886).

[22] G. Bode, Untersuchungen über das Chlorophyll. Dissert. Jena 1898. Kassel bei Gotthelft.

[23] G. Bode, Zur Reindarstellung des Chlorophylls. Bot. Centrbl. **77**. p. 81—87 (1899).

[24] G. Bode, Ueber Phylloxanthin. Bot. Centrbl. **79**. p. 227—239 (1899).

[25] G. Bode, Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn L. Marchlewski . . . . J. f. pract. Chem. **165**. p. 488—493 (1898); ibid. **168**. p. 385—396 (1899).

[26] W. Boehlendorff, Studien zur Absorptions-Spectralanalyse. Dissert. Erlangen 1890, 80 pp.

[27] J. A. Boehm, Beiträge zur näheren Kenntniss des Chlorophylls. Wien. Ber. **22**. p. 479—512 (1856).

[28] R Boehm, Beiträge zur Kenntniss der Hutpilze in chemischer und toxicologischer Beziehung. Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmac. **19**. p. 60—86 (1885).

[29] R. Böhm, Ueber den Einfluss der Sonnenstrahlen auf die Chlorophyllbildung und das Wachsthum der Pflanzen überhaupt. Wien Ber. **37**. p. 453—476 (1859).

[30] C. Böttinger, Ueber Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei. Liebig's Ann. **202**. p. 269—287 (1880).

[31] G. Bonnier et A. L. Mangin, L'action chlorophyllienne dans l'obscurité ultraviolette. C. R. **102**. p 123—126 (1886).

[32] J. Borodin, Ueber Chlorophyllkrystalle. Bot. Ztg. **40**. p. 608—610, 622—626 (1882).

[33] J. Borodin, Ueber krystallinische Nebenpigmente des Chlorophylls. Bull. St Pétersb. **28**. p. 328—350 (1883).

[34] El. Boršcow, Notiz über den Polychroismus einer alcoholischen Cyaninlösung. Bot. Ztg. **33** p. 351—352 (1875).

[35] Ch. Bougarel, Sur une nouvelle matière colorante rouge accompagnant la chlorophylle. Bull. soc. chim. (2) **27**. p. 442—443 (1877).

[36] Ch. Bougarel, Sur un produit nouveau (acide phyllique) contenu dans les feuilles d'un certain nombre de végétaux. Bull. soc. chim. (2) **28**. p. 148—151 (1877).

[37] K. Brandt, Ueber das Zusammenleben von Algen und Thieren. Biol. Centrbl. **1**. p. 524—527 (1881).

[38] D. Brewster, On the colours of natural bodies. Trans. Roy. Soc. Edinb. **12**. III, p. 538—545 (1834). Rep. Brit. Ass. 1832 p. 547—548. Siehe auch Phil. Trans. 1837. p. 245—252, Phil. Mag. (3) **21**. p. 208—217 (1842).

[39] H. G. Bridge, Mapping with the microspectroscope, with the bright-line micrometer. Monthly micr. J. **6**. p. 224—225 (1871).

[40] O. Bütschli, Protozoa. In Bronn, Klassen und Ordnungen des Thierreichs. **1**. Leipzig bei Winter 1883—1887.

[41] J. Campert, Bydrage tot de Kennis van de groene kleurstof der planten. 1872, 88 pp.* Referirt in Flora 1873 p. 52—53.

[42] C. O. Cech, Ueber den Farbstoff des Rubus Chamaemorus. J. f. pract. Chem. (2). **22**. p. 399—400 (1880).

[43] J. Chatin et E. Filhol, Recherches sur les matières colorantes des feuilles. C. R. **57**. p. 39—42 (1863).

[44] J. Chautard, Recherches sur les raies de la chlorophylle. C. R. **75**. p. 1836—1839 (1872).

[45] J. Chautard, Examen spectroscopique de la chlorophylle dans les résidus de la digestion. C. R. **76**. p. 103—105 (1873).

[46] J. Chautard, Modifications du spectre de la chlorophylle sous l'influence des alcalis. C. R. **76**. p. 570—571 (1873).

[47] J. Chautard, Influence des rayons de diverses couleurs sur le spectre de la chlorophylle. C. R, **76**. p. 1031—1033 (1873).

[48] J. Chautard, Examen des différences presentées par le spectre de la chlorophylle, selon la nature du dissolvent. C. R. **76**. p. 1066—1069 (1873).

[49] J. Chautard, Classification des bandes d'absorption de la chlorophylle: raies accidentelles. C. R. **76**. p. 1273—1275 (1873).

[50] J. Chautard, Recherches sur le spectre de la chlorophylle. C. R. **77**. p. 596—597 (1873).

[51] J. Chautard, Nouvelles bandes surnuméraires produites dans les solutions de chlorophylle sous l'influence d'agents sulfurés. C. R. **78**. p. 414—416 (1874).

[52] J. Chautard, Recherches sur le spectre de la chlorophylle. Ann. chim. et phys. (5) **3**. p. 5—56 (1874).

[53] A. H. Church, A note on chlorophyll. Chem. News **38**. p. 168 (1878).

[54] Ferd. Cohn, Beiträge zur Physiologie der Phycochromaceen und Florideen. Arch. f. microsc. Anat. **3**. p. 1—60 (1867).

[55] Ferd. Cohn, Ueber Oscillarineen und Florideen. Bot. Ztg. **25**. p. 38—39 (1867).

[56] Ferd. Cohn, Untersuchungen über Bacterien. Beiträge z. Biol. d. Pflanzen. **1**, 3. p. 141—204 (1875).

[57] L. Courchet, Recherches sur les chromoleucites. Ann. des sc. nat. (Botan.) (7) **7**. p. 263—274 (1888).

[58] G. Cugini, Sulla materia colorante del „Boletus luridus L.“ Gazz. chim. Ital. **7**. p. 209—212 (1877).

[59] G. Cuzent, Sur le suc de Mapé (Inocarpus edulis). J. de pharm. (3) **35**. p. 241—250 (1859).* Jahresb. Fortschr. d. Chem. 1859. p. 564.

[60] E. Detlefsen, Die Lichtabsorption in assimilierenden Blättern. Arbeiten d. bot. Instit. Würzburg. **3**. p. 534—552 (1888).

[61] L. Dippel, Einige Bemerkungen über die Gemengtheile des Chlorophylls. Flora 1878. p. 17—27.

[62] B. Donath, Bolometrische Untersuchungen über Absorptionsspectra fluorescirender Substanzen und ätherischer Oele. Wiedem. Ann. **58**. p. 608—661 (1896).

[63] G. Dragendorff, Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen. Göttingen bei Vandenhoek & Ruprecht 1882. 285 pp.

[64] Fr. Elfving, Studien über die Einwirkung des Lichtes auf die Pilze. Dissert. Helsingfors 1890. 142 pp.

[65] Th. W. Engelmann, Bacterium photometricum. Pflüger, Arch. f. ges. Physiologie. **30**. p. 95—124 (1883).

[66] Th. W. Engelmann, Prüfung der Diathermanität einiger Medien mittelst Bacterium photometricum. Pflüger, Arch. f. ges. Physiol. **30**. p. 125—128 (1883).

[67] Th. W. Engelmann, Ueber thierisches Chlorophyll. Pflüger, Arch. f. ges. Physiol. **32**. p. 80—96 (1883).

[68] Th. W. Engelmann, Untersuchungen über die quantitativen Beziehungen zwischen Absorption des Lichtes und Assimilation in Pflanzenzellen. Bot. Ztg. **42**. p. 81—93, 97—106 (1884).

[69] Th. W. Engelmann, Die Farben bunter Laubblätter und ihre Bedeutung für die Zerlegung der Kohlensäure im Lichte. Botan. Ztg. **45**. p. 393—398. 409—419, 425—436, 441—450, 457—469 (1887).

[70] Th. W. Engelmann, Ueber Bacteriopurpurin. Pflüger, Arch. f. ges. Physiol. **42**. p. 183—188 (1888).

[71] Th. W. Engelmann, Die Purpurbacterien und ihre Beziehungen zum Licht. Bot. Ztg. **42**. p. 664—669, 677—689, 693—701, 709—720 (1888).

[72] Geza Entz, Ueber die Natur der Chlorophyllkörperchen niederer Thiere. Biolog. Centrbl. **1**. p. 646—650 (1882).

[73] O. L. Erdmann, Vermischte Mittheilungen. J. f. pract. Chem. **75**. p. 209—224 (1858).

[74] A. Étard, Méthode immédiate des extraits chlorophylliens. Nature de la chlorophyllane. C. R. **114**. p. 1116—1118 (1892).

[75] A. Étard, De la présence de plusieurs chlorophylles distinctes dans une même espèce végétale. C. R. **119**. p. 289—291 (1894).

[76] A. Étard, Pluralité des chlorophylles. Deuxième chlorophylle isoleé dans la luzerne. C. R. **120**. p. 328—331 (1895).

[77] A. Étard, Le spectre des chlorophylles. C. R. **123**. p. 824—828 (1896).

[78] A. Étard, Dédoublement de la bande fondamentale des chlorophylles. C. R. **124**. p. 1351—1354 (1897).

[78a] A. Étard, Les chlorophylles. Ann. chim. et phys. (7) **13**. p. 556—574 (1898).

[79] R. Fassbender, Notiz über den Schillerstoff von Atropa Belladonna. Ber. chem. Ges. **9**. p. 1357—1358 (1876).

[80] E. Filhol, Observations sur les matières colorantes des fleurs. C. R. **39**. p. 194—198 (1895).

[81] E. Filhol, Note sur quelques matières colorantes végétales. C. R. **50**. p. 545—547 (1860).

[82] E. Filhol, Nouvelles recherches sur les matières colorantes végétales. C. R. **50**. p. 1182—1185 (1860)

[83] E. Filhol, Recherches sur les propriétés chimiques de la chlorophylle. C. R. **61**. p. 371—373 (1865).

[84] E. Filhol, Recherches sur la chlorophylle. C. R. **66**. p. 1218—1220 (1868).

[85] E. Filhol, Recherches sur la matière colorante verte des plantes. Ann. chim. et phys. (4) **14**. p. 332—348 (1868).

[86] E. Filhol, Note sur la chlorophylle. C. R. **79**. p. 612—614 (1874).

[87] Fordos, Recherches sur la coloration en vert du bois mort; nouvelle matière colorante, acide xylochloérique. C. R. **57**. p. 50—54 (1863).

[88] I. Formánek, Der Farbstoff der rothen Rübe und sein Absorptionsspectrum. J. f. pract. Chem. (2) **62**. p. 310—314 (1900).

[89] G. Francis, Spectrum of fish-pigment. Nat. **13**. p. 167 (1875).

[90] A. Frank, Ueber das Hypochlorin und seine Entstehungsbedingungen. Bot. Jahresber. **10**. 1. p. 44 (1882).

[91] B. Frank, Fluorescenzerscheinungen als Ursache der Färbung von Pflanzentheilen. Bot. Ztg. **25**. p. 405—407 (1867).

[92] E. Fremy et Cloëz, J. de pharmacie et de chimie. (3) **25**. p. 249*, J. f. pract. Chem. **62**. p. 269—275 (1854).

[93] E. Fremy, Recherches sur la matière colorante verte des feuilles. C. R. **50**. p. 405—412 (1960).

[94] E. Fremy, Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles. C. R. **61**. p. 188—192 (1865); Ann. chim. et phys. (4) **7**. p. 78—84 (1866).

[95] E. Fremy, Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles. (Troisième communication.) C. R. **84**. p. 983—988 (1877); J. de pharmac. et de chim. (4) **26**. p. 5—11 (1877).

[96] A. Froehde, Ueber die Identität von Hydrocarotin und Cholesterin. J. f. pract. Chem. **102**. p. 424—430 (1856).

[97] N. Gaidukow, Ueber das Chrysochrom. Ber. bot. Ges. **18**. p. 331 - 335 (1900).

[98] A. Gautier, Bull. soc. chim. (2) **28**. p. 146—147 (1877).

[99] A. Gautier, Sur les matières colorantes des vins. C. R. **86**. p. 1507 - 1510 (1878).

[100] A. Gautier, Sur la chlorophylle. C. R. **89**. p. 861—866 (1879).

[101] A. Gautier, Sur la pluralité des chlorophylles. C. R. **120**. p. 355—356 (1895).

[102] E. Gerland et N. W. P. Rauwenhoff, Recherches sur la chlorophylle et quelques-uns de ses dérivées. Arch. Néerland. **4**. p. 97—116 (1871), Pogg. Ann. **143**. p. 231—239 (1871).

[103] E. Gerland, Ueber die Einwirkung des Lichtes auf das Chlorophyll. Pogg. Ann. **143**. p. 585—610 (1871).

[104] E. Gerland, Ueber die Rolle des Chloropyhlls bei der Assimilationsthätigkeit der Pflanzen und das Spectrum der Blätter. Pogg. Ann. **148**. p. 99—115 (1873).

[105] Glénard, Recherches sur la matière colorante du vin. C. R. **47**. p. 268—269 (1858).

[106] A. Grabowski, Ratanhiagerbsäure. Wien, Ber. **55**. II. p. 562—564 (1867).

[107] A. Grabowski, Ueber einige Gerbsäuren. Liebig's Ann. **145**. p. 1—5 (1868).

[108] A. B. Griffiths, Chlorophyll probably a compound of iron with one of the glucosides. Chem. News **49**. p. 237 (1884).

[109] A. B. Griffiths, Sur la matière colorante du Micrococcus prodigiosus. C. R. **115**. p. 321—322 (1892).

[109a] A. B. Griffiths, Sur une nouvelle ptomaïne obtenue par la culture du bacterium allii. Bull. acad. belg. (3) **23**. p. 268—272 (1892).

[110] A. B. Griffiths, The pigments of geranium and other plants. Chem. News **88**. p. 249—250 (1903).

[111] Er. Guignet, Extraction de la matière verte des feuilles; combinaisons définies formées par la chlorophylle. C. R. **100**. p. 433—437 (1885).

[112] G. Haberlandt, Untersuchungen über die Winterfärbung ausdauernder Blätter. Bot. Ztg. **34**. p. 331 (1876).

[113] E. Hagenbach, Untersuchungen über die optischen Eigenschaften des Blattgrüns. Pogg. Ann. **141**. p. 245—275 (1870).

[114] E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872).

[115] E. Hagenbach, Fernere Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. Jubelbd. p. 303—313 (1874).

[116] A. Hansen, Geschichte der Assimilation und Chlorophyllfunction. Arbeiten d. bot. Instit. Würzburg. **2**. p. 537—626 (1882).

[117] A. Hansen, Der Chlorophyllfarbstoff. Arbeiten d. bot. Instit. Würzburg. **3**. p. 123—143 (1888). Im Auszug schon: Verh. d. physik.-med. Ges. Würzburg 1883.

[118] A. Hansen, Die Farbstoffe der Blüthen und Früchte. Verhandl. physik.-med. Ges. Würzburg. **18**. p. 109—127 (1884).

[119] A. Hansen, Ueber das Chlorophyll der Fucaceen. Bot. Ztg. **42**. p. 649—651 (1884).

[120] A. Hansen, Quantitative Bestimmung des Chlorophyllfarbstoffes in den Laubblättern. Sitzber. physik.-med. Ges. Würzburg 1885. Arbeiten d. bot. Instit. Würzburg. **3**. p. 426—429 (1888).

[121] A. Hansen, Weitere Untersuchungen über den grünen und gelben Chlorophyllfarbstoff. Sitzber. physik.-med. Ges. Würzburg 1886. Arbeiten d. bot. Instit. Würzburg. **3**. p. 430—432 (1888).

[122] A. Hansen, Das Chlorophyllgrün der Fucaceen. Arb. d. bot. Inst. Würzburg **3**. p. 289—302 (1888).

[123] A. Hansen, Die Farbstoffe des Chlorophylls. Darmstadt bei Bergstraesser 1889. 8°, 88 pp.

[124] P. Harting, Ueber das Absorptionsspectrum des reinen und des unreinen Chlorophylls für die Strahlen der Sonne. Pogg. Ann. **96**. p. 543—550 (1859).

[125] W. N. Hartley, The spectra of blue and yellow chlorophyll, with some observations on leaf-green. J. chem. soc. **59**. p. 106—124 (1891).

[125a] W. N. Hartley, The spectrum generally attributed to „chlorophyll" and its relations to the spectrum of living green tissues. Trans. chem. soc. **85**. p. 1607—1617 (1904).

[126] F. A. Hartsen, Purpurophyll, ein neues (?) Derivat des Chlorophylls. Pogg. Ann. **146**. p. 158—160 (1872).

[127] F. A. Hartsen, Neue Untersuchungen über das Chlorophyll. Chem. Centrbl. (3) **3**. p. 524—526 (1872).

[128] F. A. Hartsen, C. R. **76**. p. 385 (1873).

[129] F. A. Hartsen, Beiträge zur organischen Chemie. Chem. Centrbl. (3) **4**. p. 204—207 (1873).

[130] F. A. Hartsen, Ueber Chrysophyll. Chem. Centrbl. (3) **6**. p. 613 (1875).

[131] C. O. Harz, Ueber die Entstehung und Eigenschaften des Spergulins, eines neuen Fluorescenten. Bot. Ztg. **35**. p. 489—496, 505—510 (1877).

[132] O. Helm, Ueber Monas prodigiosa und den von ihr erzeugten Farbstoff. Chem. Centrbl. (3) **6**. p. 118 (1875), J. chem. soc. **29**, 1. p. 737—738 (1876).

[133] O. Hesse, Ueber die humusartigen Bestandtheile der Chinarinden. Liebig's Ann. **109**. p. 341—343 (1859).

[134] O. Hesse, Ueber einige Flechtensäuren. Liebig's Ann. **117**. p. 297—351 (1861).

[135] O. Hesse, Ueber Calycin. Ber. chem. Ges. **13**, 2. p. 1816—1817 (1880).

[136] O. Hesse, Zur Kenntniss der Cocablätter. Liebig's Ann. **271**. p. 180—228 (1892).

[137] O. Hesse, Bemerkungen über Carotin. Liebig's Ann. **271**. p. 229—230 (1892).

[138] O. Hesse, Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer characteristischen Bestandtheile. J. f. pract. Chem. (2) **62**. p. 321—363 (1900).

[139] F. Hildebrand, Ueber ein Chroolepus mit Zoosporenbildung. Bot. Ztg. **19**. p. 81—85 (1861).

[140] F. Hildebrand, Anatomische Untersuchungen über die Farbe der Blüthen. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. **3**. p. 59—75 (1863).

[141] H. Hlasivetz, Ueber die Rinde der China nova. Liebig's Ann. **79**. p. 129—155 (1851).

[142] H. Hlasivetz, Ueber das Quercitrin. Liebig's Ann. **112**. p. 96—117 (1859).

[143] H. Hlasivetz, Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze. Liebig's Ann. **143**. p. 290—315 (1867).

[144] Th. Ch. Hope, Ueber Pflanzenfarbstoffe. J. f. pract. Chem. **10**. p. 269—272 (1837); Proc. Roy. Soc. Edinb. **1**. p. 126—129 (1845).

[145] F. Hoppe-Seyler, Ueber das Chlorophyll. Ber. chem. Ges. **12**. p. 1555—1556 (1879).

[146] F. Hoppe-Seiler, Ueber das Chlorophyll der Pflanzen. Zs. f. physiol. Chem. **3**. p. 339—350 (1879), ibid. **4**. p. 193—203 (1880), ibid. **5**. p. 75—78 (1881).

[147] A. Husemann, Ueber Carotin und Hydrocarotin, zwei der Wurzel von Daucus carota eigenthümliche organische Körper. Dissert. Göttingen 1860, bei Huth, 43 pp Liebig's Ann. **117**. p. 200—229 (1861).

[148] A. Husemann, A. Hilger, Th. Husemann, Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht. 2. Aufl., Berlin bei Springer 1882, 2 Bde.

[149] H. Immendorff, Das Carotin im Pflanzenkörper und Einiges über den grünen Farbstoff des Chlorophyllkerns. Landwirthsch. Jahrb. **18**. p. 507—520*, Chem. Centrbl. **61**. 1. p. 163—164 (1890).

[150] F. V. Jodin, Action chimique de la lumière sur quelques principes immédiats des végétaux. C. R. **51**. p. 857—860 (1864).

[151] F. V. Jodin, Études sur la chlorophylle. C. R. **102**. p. 264—267 (1886).

[152] F.V. Jodin, Sur une réaction photochimique de la liqueur oxymétrique de M. Schützenberger. C. R. **102**. p. 767—768 (1886).

[153] G. Klebs, Ueber die Organisation einiger Flagellaten-Gruppen und ihre Beziehungen zu Algen und Infusorien. Arbeit. d. botan. Instit. Tübingen **1**. p. 233—362 (1883).

[154] J. Klein, Ueber die Krystalloide einiger Florideen. Flora (2) **29**. p. 161—169 (1871).

[155] W. Knop, Chemisch-physiologische Untersuchungen über die Flechten. Liebig's Ann. **49**. p. 103—124 (1844); J. f. pract. Chem. **31** p. 196—208 (1844).

[156] F. G. Kohl, Die assimilatorische Energie der blauen und violetten Strahlen des Spectrums. Ber. bot. Ges. **14**. p. 111—124 (1897).

[157] F. G. Kohl, Die assimilatorische Energie des blauen Lichtes. Ber. bot. Ges. **14**. p. 361—366 (1897).

[158] F. G. Kohl, Untersuchungen über das Chlorophyll und seine Derivate. Bot Centrbl. **73**. p. 417—426 (1898).

[159] F. G. Kohl, Erwiderung . . . Bot. Centrbl. **79**. p. 223—227 (1899).

[160] F. G. Kohl, Untersuchungen über das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze Leipzig bei Gebr. Bornträger 1902, 8°. 206 pp.

[161] M. Konrad, Vorläufige Notiz über die Trennung der Chlorophyllfarbstoffe. Flora 1872. p. 396—397.

[162] Gr. Kraus et A. Millardet, Sur le pigment des Phycochromacées et des Diatomées. C. R. **66**. p. 505—508 (1868).

[163] Gr. Kraus, Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten. Spectralanalytische Untersuchungen. Stuttgart bei Schweizerbart 1872, 8°, 131 pp.

[164] Gr. Kraus, Die Entstehung der Farbstoffkörper in den Beeren von Solanum Pseudacapsicum. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. **8**. p. 131—146 (1872).

[165] Gr. Kraus, Winterliche Färbung grüner Pflanzentheile. Bot. Ztg. **32**. p. 406—408 (1874).

[166] C. Kraus, Ueber die Natur des Chlorophyllfarbstoffes. Flora **58**. p. 155—159 (1875).

[167] C. Kraus, Ueber Membranfärbungen und optisches Verhalten von Zellhäuten. Flora **58**. p. 206—208 (1875).

[168] C. Kraus, Chlorophyllmetamorphosen. Flora **58**. p. 232—237 (1875).

[169] C. Kraus, Ueber die Beziehungen des Chlorophylls zur Assimilation. Flora **58**. p. 268—271 (1875).

[170] C. Kraus, Ueber die Einwirkung von Pflanzensäuren auf Chlorophyll innerhalb der Pflanzen. Flora **58**. p. 365—368 (1875).

[171] A. Kromayer, Ueber Zerlegung des Chlorophylls in einen blauen und gelben Farbstoff. Arch. d. Pharmacie **156**. p. 164—169 (1861)*; Chem. Centrbl. (2) **6**. p. 393—396 (1861).

[172] W. Kühne, Beiträge zur Optochemie. Untersuch. d. physiol. Inst. Heidelberg **4**. p. 169—252 (1882).

[173] F. T. Kützing, Phycologia generalis, oder Anatomie, Physiologie und Systemkunde der Tange. Leipzig bei Brockhaus 1843, 4°, 458 pp.

[174] F. T. Kützing, Phycologia germanica. Nordhausen bei Köhne, 1845, 8°, 240 pp.

[175] E. Ray Lankester, Preliminary notice of some observations with the spectroscope on animal substances. J. of. anat. and physiol. **2**. p. 114—116 (1868).

[176] F. v. Lepel, Ueber die Aenderungen der Absorptionsspectra einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln. Ber. chem. Ges. **11**. p. 1146—1151 (1878).

[177] E. v. Lepel, Zur Weinverfälschung. Ber. chem. Ges. **11**. p. 1552—1556 (1878).

[178] E. v. Lepel, Der Alkannafarbstoff, ein neues Reagens auf Magnesiasalze. Ber. chem. Ges. **13**. p. 763—766 (1880).

[179] F. v. Lepel, Pflanzenfarbstoffe als Reagentien auf Magnesiumsalze. Ber. chem. Ges. **13**. p. 766—768 (1880).

[180] Leo Liebermann, Untersuchungen über das Chlorophyll, den Blumenfarbstoff und deren Beziehungen zum Blutfarbstoff. Wien. Ber. **72**, II. p. 599—618 (1875).

[181] O. Lindt, Ueber die Umbildung der braunen Farbstoffkörper in Neottia Nidus avis zu Chlorophyll. Bot. Ztg. **43**. p. 825—834 (1885).

[182] O. Löw, Ueber den Einfluss der Phosphorsäure auf die Chlorophyllbildung. Bot. Centrbl. **48**. p. 371—372 (1891).

[183] E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **143**. p. 26—51 (1871).

[184] E. Lommel, Erythroscop und Melanoscop. Pogg. Ann. **143**. p. 483—490 (1871).

[185] E. Lommel, Ueber das Verhalten des Chlorophylls zum Licht. Pogg. Ann. **143**. p. 568—585 (1871).

[186] E. Lommel, Gefärbte Gelatineblättchen als Object für das Spectroscop. Pogg. Ann. **143**. p. 656—657 (1871).

[187] Macaire-Prinsep, Ueber die Färbung der Blätter im Herbst. Pogg. Ann. **14**. p. 516—525 (1828), nach Bibl. univers. de Genève **39**. p. 125 *.

[188] L. Macchiati, Qualche rettifica sui solventi della clorofilla. Reggio 1882 *. Bot. Centrbl. **10**. p. 116 (1882).

[189] L. Macchiati, La Xantofillidrina. Gazz. chim. Ital. **16**. p. 231—234 (1886).

[190] L. Macchiati, Le sostanze coloranti degli strobili dell' Abies excelsa. Nuovo giorn. bot. Ital **21**. p. 423 - 427 (1889) *, Bot. Jahresber. **17**, 1. p. 53 (1889).

[191] C. A. Mac Munn, Further observations on Enterochlorophyll and allied pigments. Proc. Roy. Soc. **38**. p. 319—322 (1885); Phil. Trans. **177**, I. p. 236—266 (1886).

[192] G. Malin, Filixgerbsäure. Wien. Ber. **55**, II. p. 564—566 (1867).

[193] L. Marchlewski, Die Chemie des Chlorophylls. Hamburg bei Voss 1895, 8^0, 82 pp.

[194] L. Marchlewski, Die Chemie des Chlorophylls. Naturw. Rundschau **10**. p. 133—135, 145—147 (1895).

[195] L. Marchlewski, Die Chemie des Chlorophylls, Herrn Tschirch zur Antwort. J. f. pract. Chem. **162** p. 422—428 (1896).

[196] L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. J. f. pract. Chem. **165**. p. 330—334 (1898).

[197] L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. J. f. pract. Chem. **167**. p. 22—29 (1899).

[198] L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. J. f. pract. Chem. **168**. p. 91—95 (1899).

[199] L. Marchlewski, Untersuchungen über das Chlorophyll und seine Derivate. Bot. Centrbl. **79**. p. 221—222 (1899).

[200] L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. Bot. Centrbl. **80**. p. 340—348 (1899).

[201] L. Marchlewski, Nat. **63**. p. 66 (1900).

[202] L. Marchlewski, Schlussbemerkungen zu den Arbeiten von Bode und Kohl über Chlorophyll. J. f. pract. Chem. **169**. p. 47—63 (1900).

[203] L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls: Ueber Phyllorubin. J. f. pract. Chem. **169**. p. 289—292 (1900).

[204] L. Marchlewski u. C. A. Schunck, Zur Kenntniss des Chlorophylls. J. f. pract. Chem. **170**. p. 247—265 (1900).

[205] L. Marchlewski u. C. A. Schunck, Notes on the chemistry of Chlorophyll. J. chem. soc. **77**. p. 1080—1094 (1900).

[206] L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. J. f. pract. Chem. **173**. p. 161—167 (1902).

[206a] L. Marchlewski, On chlorophyll derivatives. Bull. internat. acad. de Cracovie 1902. p. 1—6.

[206b] L. Marchlewski, Phylloporphyrin and mesoporphyrin, a comparison. Bull. internat. acad. de Cracovie 1902. p. 223—226.

[206c] L. Marchlewski, On colouring matters obtainable by the action of isatin on extracts of Isatis tinctoria. ibid. 1902. p. 227—230.

[206d] L. Marchlewski, Fortschritte auf dem Gebiete der Chlorophyll- und Blutfarbstoff-Forschung. Chemiker-Ztg. **27**. p. 451—454 (1903).

[206e] L. Marchlewski, Notizen zur Chlorophyllchemie. Zs. f. physiol. Chem. **44**. p. 422—426 (1905).

[207] L. Clamor Marquart, Die Farben der Blüthen. Bonn bei Habicht 1835, 8°, 92 pp.

[208] Arthur Meyer, Ueber die Natur der Hypochlorinkrystalle Pringsheim's. Bot. Ztg. **40**. p. 530—534 (1882).

[209] Arthur Meyer, Das Chlorophyllkorn in chemischer, morphologischer und biologischer Beziehung. Leipzig bei Felix 1883, 4°, 91 pp.

[210] A. Millardet, Sur la nature du pigment des Fucoïdées. C. R. **68**. p. 462—466 (1869).

[211] A. Millardet, Observations relatives à une communication récente de M. Chautard, sur les bandes d'absorption de la chlorophylle. C. R. **76**. p. 105—107 (1872).

[212] A. Millardet, Note sur une substance colorante nouvelle (solanorubine). Bot. Ztg. **34**. p. 733 (1876).

[213] M. Möbius, Das Anthophaeïn, der braune Blüthenfarbstoff. Ber. bot. Ges. **18**. p. 341—347 (1900).

[214] H. Molisch, Das Phycoerythrin, seine Krystallisirbarkeit und chemische Natur. Bot. Ztg. **52**. p. 177—189 (1894).

[215] H. Molisch, Das Phycocyan, ein krystallisirbarer Eiweisskörper. Bot. Ztg. **53**. p. 131—135 (1895).

[216] H. Molisch, Die Krystallisation und der Nachweis des Xanthophylls (Carotins) im Blatte. Ber. bot. Ges. **14**. p. 18—29 (1896).

[217] N. A. Monteverde, Das Absorptionsspectrum des Chlorophylls. Acta horti Petropolitani **13**. p. 123—178 (1893); Bot. Centrbl. **59**. p. 239—243 (1894).

[218] N. A. Monteverde, Ueber das Protochlorophyll. Acta horti Petrop. **13**. p. 201—217 (1894); Bot. Centrbl. **59**. p. 284—285 (1894).

[219] N. A. Monteverde, Das Protochlorophyll und Chlorophyll. Bull. Jard. Imp. bot. St. Pétersb. **2** (1902).

[220] F. S. Morot, Recherches sur la coloration des végétaux. Ann. des sc. nat. (Botan.) (3) **13**. p. 160—235 (1849).

[221] E. Morren, Dissertation sur les feuilles vertes et colorées ... Gand. 1858 *; Jahresbericht d. Chem. 1859, p. 561—562.

[222] J. Müller, Spectralanalyse fetter Oele. Dingler Polyt. J. **198**. p. 529—531 (1870).

[223] J. J. Müller, Das Grün der Blätter. Pogg. Ann. **142**. p. 615—616 (1871).

[224] N. J. C. Müller, Notiz über die Farbstoffe im Chlorophyll. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. **7**. p. 200—208 (1869).

[225] N. J. C. Müller, Spectralanalyse der Blüthenfarben. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. **20**. p. 78—105 (1888).

[226] G. J. Mulder, Ueber das Chlorophyll. J. f. pract. Chem. **33**. p. 478—480 (1844).

[227] G. J. Mulder, Die Chemie des Weines. Deutsch von Arenz. Leipzig bei Weber 1856, 405 pp.

[228] C. Nägeli, Gattungen einzelliger Algen, physiologisch und systematisch bearbeitet. Zürich bei Schulthess 1849, 4°, 139 pp.

[229] H. Nebelung, Spectroscopische Untersuchung der Farbstoffe einiger Süsswasseralgen. Bot. Ztg. **36**. p. 369—382, 385—399, 401—410, 417—423 (1878).

[230] F. Neelsen, Studien über die blaue Milch. Cohn's Beiträge zur Biologie der Pflanzen **3**. p. 187—246 (1880).

[231] A. e G. de Negri, Studi spettroscopici sulle materie coloranti d'alcuni molluschi del mare ligure. Mem. Soc. Spettr. Ital. **5** p. 119—133 (1876).

[232] A. e G. de Negri, Della materia colorante delle angurie e dei pomidoro. Gazz. chim. Ital. **9** p. 506—507 (1879).

[233] M. Nencki, Ueber die biologischen Beziehungen des Blatt- und des Blutfarbstoffes. Ber. chem. Ges. **29**,3 p. 2877—2883 (1896).

[234] M. Nencki und J. Zaleski, Ueber die Reductionsproducte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid, und über die Constitution des Hämins und seiner Derivate. Ber. chem. Ges. **34**,1 p. 997—1010 (1901).

[235] M. Nencki und L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. Abbau des Phyllocyanins zum Hämopyrrol. Ber. chem. Ges. **34**,2 p. 1687—1690 (1901).

[236] E. F. Nichols, A study of the transmission spectra of certain substances in the infrared. Phys. Review **1**. p. 1—18 (1893).

[237] H. Osann, Einige Bemerkungen über Fluorescenz. Pogg. Ann. **94**. p. 640—642 (1855).

[238] J. Oser, Ueber die Gerbsäuren der Eichen. Wien. Ber. **72**, II p. 165—190 (1875).

[239] A. Overbeck, Zur Kenntniss der Fettfarbstoffproduction bei Spaltpilzen. Nova acta d. K. Leopold. Carol. Akad. **55** Nr. 7 p. 399—416 (1891).

[240] A. Pabst, Sur le jus de framboise. Bull. soc. chim. (2) **44**. p. 363—365 (1885).

[241] Th. Palmer, The various changes caused on the spectrum by different vegetable colouring matters. Monthly microsc. J. **17**. p. 225—235 (1877).

[242] J. Pelletier et J. B. Caventou, Sur la matière verte des feuilles. Ann. chim. et phys. (2) **9**. p. 194—196 (1818).

[243] L. Pfaundler, Notiz über das Chlorophyll. Liebig's Ann. **115**. p. 37—46 (1860).

[244] W. Pfeffer, Die Wirkung farbigen Lichtes auf die Zersetzung der Kohlensäure in Pflanzen. Arbeit d. bot. Inst. Würzburg. **1**. p. 1—76 (1871).

[245] T. L. Phipson, Note sur une matière colorante extraite du Rhamnus frangula. C. R. **47**. p. 153—155 (1858).

[246] T. L. Phipson, Sur les couleurs des feuilles. C. R. **47**. p, 912-913 (1858).

[247] T. L. Phipson, On the colouring matter (Ruberine) and the alkaloid (Agarythrine) contained in Agaricus ruber. Chem. News **46**. p. 199—200 (1882).

[248] H. Pick, Ueber die Bedeutung des roten Farbstoffes bei den Phanerogamen und die Beziehungen desselben zur Stärkewanderung. Bot. Centrbl. **16** p. 281—284, 314—318, 343-347, 374—383 (1883).

[249] E. Pollacci, Materie coloranti contenute nelle bucce d'uva, e nuovo mezzo per giudicare del grado di maturità di questo frutto. Istit. Lomb. Rendic. (2) **9**. p. 641—644 (1878).

[250] K. Prantl, Notiz über einen neuen Blüthenfarbstoff. Bot. Ztg. **29**. p. 425—428 (1871).

[551] E. E. Prillieux, Sur la coloration en vert du bois mort. Bull. soc. botan. de France **24**. p. 167—171 (1877).

[252] N. Pringsheim, Ueber die Absorptionsspectra der Chlorophyllfarbstoffe. Berl. Ber. 1874. p. 628—659.

[253] N. Pringsheim, Ueber natürliche Chlorophyllmodificationen und die Farbstoffe der Florideen. Berl. Ber. 1875. p. 745—759.

[254] N. Pringsheim, Ueber Lichtwirkung und Chlorophyllfunction in der Pflanze. Berl. Ber. 1879 p. 532—546.

[255] N. Pringsheim, Ueber das Hypochlorin und die Bedingungen seiner Entstehung in der Pflanze. Berl. Ber. 1879. p. 860—878.

[256] N. Pringsheim, Ueber Lichtwirkung und Chlorophyllfunction in der Pflanze. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. **12**. p. 287—437 (1880).

[257] N. Pringsheim, Remarques sur la chlorophylle. C. R. **90** p. 161-165 (1880).

[258] N. Pringsheim, Zur Kritik der bisherigen Grundlagen der Assimilationstheorie der Pflanzen. Berl. Ber. 1881. p. 117—135.

[259] N. Pringsheim, Ueber die primären Wirkungen des Lichtes auf die Vegetation. Berl. Ber. 1881 p. 504—533.

[260] F. Preisser, Ueber den Ursprung und die Beschaffenheit der organischen Farbstoffe, und besonders über die Einwirkung des Sauerstoffs auf dieselben. J. de Pharm. et de Chim. (3) **5**. p. 191—212, 249—264 (1844)*; J. f. pract. Chem. **32**. p. 129—164 (1844).

[261] B. Quadrat, Ueber einige Bestandtheile des Safrans (Crocus sativus). J. f. pract. Chem. **56**. p. 68—71 (1852).

[262] P. Regnard, De l'action de la chlorphylle sur l'acide carbonique, en dehors de la cellule végétale. C. R. **101**. p. 1293—1295 (1885).

[263] F. Reinitzer, Ueber Hydrocarotin und Carotin. Monatsh. f. Chem. **7**. p. 597—608 (1888).

[264] J. Reinke, Beitrag zur Kenntniss des Phycoxanthins. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. **10**. p. 399—416 (1876).

[265] J. Reinke und H. Rodewald, Studien über das Protoplasma. Untersuch. d. bot. Labor. Göttingen, 2. Heft, 1881.

[266] J. Reinke, Ein Beitrag zur Kenntniss leicht oxydirbarer Verbindungen des Pflanzenkörpers. Ztschr. f. physiol. Chem. **6**. p. 263—279 (1882).

[267] J. Reinke, Die optischen Eigenschaften der grünen Gewebe und ihre Beziehungen zur Assimilation des Kohlenstoffs. Ber. bot. Ges. **1**. p. 395—425 (1883).

[268] J. Reinke, Der Einfluss des Sonnenlichts auf die Gasblasenausscheidung von Elodea canadensis. Ber. bot. Ges. 1. p. XV—XVI (1883).

[269] J. Reinke, Die Fluorescenz des Chlorophylls in den Blättern. Ber. bot. Ges. **2**. p. 265—268 (1884).

[270] J. Reinke, Die Zerstörung von Chlorphylllösungen durch das Licht und eine neue Methode zur Erzeugung des Normalspectrums. Botan. Ztg. **43**. p. 65—70, 81—89, 97—101, 113—117, 129—137 (1885).

[271] J. Reinke, Zur Frage der Krystallisirbarkeit des Xanthophylls. Ber. bot. Ges. **3**. p. LV—LVIII (1885).

[272] J. Reinke, Die Methode des Spectrophors. Wiedem. Ann. **27**. p. 444—448 (1886).

[273] J. Reinke, Photometrische Untersuchungen über die Absorption des Lichtes in den Assimilationsorganen. Botan. Ztg. **44**. p. 161—171, 177—188, 193—200, 209—218, 225—232, 241—248 (1886).

[274] J. Reinke, Der Farbstoff der Penicilliopsis clavariaeformis Solms. Ann. Jard. bot. de Buitenzorg **6**. p. 73—78 (1887).

[275] J. Reinke, Entgegnung bezüglich der subjectiven Absorptionsbänder. Bot. Ztg. **45**. p. 271—275 (1887)

[276] O. Rembold, Chinagerbsäure. Wien. Ber. **55**, II. p. 559—562 (1867).

[277] A. Ricco, Studi spettrali sul verde delle piante. Mem. Soc. Spett. Ital. **5**. p. 116—117 (1876).

[278] Fr. Rochleder und W. Heldt, Untersuchung einiger Flechtenarten. Liebig's Ann **48**. p. 1—18 (1843).

[279] Fr. Rochleder, Untersuchung der Wurzel der rubia tinctorum. J. f. pract. Chem. **55**. p. 385—398, **56**. p. 85—93 (1852).

[280] Fr. Rochleder, Ueber den Gerbstoff der Rosskastanie. Wien. Ber. **54**, II. p. 607—629 (1866).

[281] Fr. Rochleder, Ueber einige Bestandtheile der Früchte von Cerasus acida Borckh. Ber. chem. Ges. **3**. p. 238—243 (1870).

[282] Fr. Rochleder, Ueber einige Farbstoffe aus Krapp. Ber. chem. Ges. **3**. p. 292—295 (1870).

[283] Rogalski, Analyse de chlorophylle. C. R. **90**. p. 881—882 (1880).

[284] A. Rommier, Sur une nouvelle matière colorante appelée Xylindéine et extraite de certains bois morts. C. R. **66**. p. 108—110 (1868).

[285] M. Ronchas, Ueber das grüne Chromule (Chlorophylle) der Pflanzen und seine Umfärbung in Roth. Liebig's Ann. **12**. p. 301—304 (1834), nach J. de chim. médicale **10**. (1843).

[286] S. Rosanoff, Sur le pigment rouge des Floridées. Ann. des sc. nat. (5) **4**. p. 320—323 (1865). (Botanique.)

[287] S. Rosanoff, Notice sur le pigment rouge des Floridées et son rôle physiologique. C. R. **62**. p. 831—834 (1866).

[288] A. Rosoll, Beiträge zur Histochemie der Pflanze. Wien. Ber. **89**, I. p. 137—150 (1884).

[289] J. Rostafiński, Ueber den rothen Farbstoff einiger Chlorophyceen, sein sonstiges Vorkommen und seine Verwandtschaft zum Chlorophyll. Botan. Ztg. **39**. p. 461—465 (1881).

[290] W. J. Russell and W. Lapraik, A spectroscopic study of chlorophyll. J. chem. soc. **41**. p. 283—287 (1882); Nat. **26**. p. 336—339 (1882).

[291] Jul. Sachs, Ueber das abwechselnde Erbleichen und Dunkelwerden der Blätter bei wechselnder Beleuchtung. Ber. sächs. G. d. W. Math.-phys. Kl. **11**. p. 226—240 (1859).

[292] Jul. Sachs, Ueber die Durchleuchtung der Pflanzentheile. Wien. Ber. **43**, **II**. p. 265—281 (1861).

[293] Jul. Sachs, Uebersicht der Ergebnisse der neueren Untersuchungen über das Chlorophyll. Flora 1862. p. 131 - 137, 161—170, 177—186, 209—221.

[294] Jul. Sachs, Wirkungen des farbigen Lichts auf Pflanzen. Botan. Ztg. **22**. p. 353—358, 361—367, 369—372 (1864).

[295] Rob. Sachsse, Ueber das Xanthophyll. Sitzber. naturf. Ges. Leipzig **3**. p. 36—39 (1876); Chem. Centrbl. (3) **7**. p. 599—600 (1876).

[296] Rob. Sachsse, Ueber das Chlorophyll der Coniferen-Finsterkeimlinge. Sitzber. naturf. Ges. Leipzig **3**. p. 39—40 (1876); Chem. Centrbl. (3) **7**. p. 600 (1876).

[297] Rob. Sachsse, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen. Leipzig bei Voss 1877. 8⁰, 339 pp.

[298] Rob. Sachsse, Ueber eine neue Reaction des Chlorophylls. Sitzber. naturf. Ges. Leipzig **4**. p. 75 - 82 (1877); Chem. Centrbl. (3) **9**. p. 121—125 (1878).

[299] Rob. Sachsse, Ueber das Chlorophyll. Sitzber. naturf. Ges. Leipzig **7**. p. 17—24 (1880); ibid. **8**. p. 7—12 (1881).

[300] Rob. Sachsse, Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls. Chem. Centrbl. (3) **12**. p. 169—175, 185—191, 236—240 (1881).

[301] Rob. Sachsse, Ueber das Verhalten von Thierkohle zu Chlorophyll-Lösungen. Sitzber. naturf. Ges. Leipzig **9**. p. 1—2 (1882).

[302] Rob. Sachsse, Ueber einen neuen Farbstoff aus Chlorophyll. Sitzber. naturf. Ges. Leipzig **10**. p. 97—101 (1883); Chem. Centrbl. (3) **15**. p. 113—115 (1884).

[303] Rob. Sachsse, Einige Bemerkungen über das Chlorophyll. Chem. Centrbl. (3) **15**. p. 115—117 (1884).

[304] Fürst zu Salm-Horstmar, Substanz der grünen Infusorien. Pogg. Ann. **93**. p. 159 (1854).

[305] Fürst zu Salm-Horstmar, Untersuchung des grünen Stoffes, den die kleinsten grünen Infusorien enthalten. Pogg. Ann. **94**. p. 466—467 (1855), **95**. p. 176 (1855).

[306] Fürst zu Salm-Horstmar, Untersuchung des grünen Stoffes wahrer Infusorien. Pogg. Ann. **97**. p. 331 - 333 (1886).

[307] S. L. Schenk, Der grüne Farbstoff von Bonellia viridis. Wien. Ber. **72**, II. p. 581—585 (1874).

[308] A. Schlieper, Ueber das rothe und gelbe Pigment des Saflors. Liebig's Ann. **58**. p. 357—374 (1846).

[309] G. Schnedermann und W. Knop, Chemisch-physiologische Untersuchungen über die Flechten. Liebig's Ann. **55**. p. 144—146 (1845).

[310] W. G. Schneider, Botan. Ztg. **31**. p. 406—407 (1873).

[311] J. B. Schnetzler, Contributions à l'étude des matières colorantes des végétaux. Arch. sc. phys. et nat. (3) **4**. p. 313—333 (1880).

[312] J. B. Schnetzler. Ueber den rothen Farbstoff der Blätter von Ampelopsis hederacea. Botan. Centrbl. **1**. p. 247—248 (1880).

[313] J. B. Schnetzler, Ueber Veränderungen des rothen Farbstoffes von Paeonia officinalis unter dem Einfluss chemischer Reagentien. Botan. Centrbl. **1**. p. 682 (1800).

[314] C. F. Schönbein, Ueber das Verhalten organischer Farbstoffe zur schwefligen Säure. J. f. pract. Chem. **53**. p. 321—331 (1851).

[315] L. Schönn, Ueber Blattgrün und Blumenblau. Zs. f. anal. Chem. **9**. p. 327—328 (1870).

[316] L. Schönn, Ueber die Absorptionsstreifen des Blattgrüns. Pogg. Ann. **145**. p. 166—167 (1871).

[317] J. Schröter, Ueber einige durch Bacterien gebildete Pigmente. Cohn's Beiträge zur Biologie der Pflanzen. **1**. p. 109—126 (1875).

[318] H. Schrötter-Kristelli, Ueber ein neues Vorkommen von Carotin in der Pflanze, nebst Bemerkungen über die Verbreitung, Entstehung und Bedeutung dieses Farbstoffes. Bot. Centrbl. **61**. p. 33—46 (1895).

[319] F. Schütt, Ueber das Phycophäin. Ber. bot. Ges. **5**. p. 259—274 (1887).

[320] F. Schütt, Ueber das Phycoerythrin. Ber. bot. Ges. **6**. p. 36—51 (1888).

[321] F. Schütt, Weitere Beiträge zur Kenntniss des Phycoerythrins. Ber. bot. Ges. **6**. p. 305—323 (1888).

[322] F. Schütt, Ueber Peridineenfarbstoffe. Ber. bot. Ges. **8**. p. 9—32 (1890).

[323] Max Schultze, Note sur l'identité d'une matière colorante existante chez plusieurs animaux et identique avec la chlorophylle des végétaux. C. R. **34**. p. 683—685 (1852).

[324] E. Schunck, Note on modified chlorophyll from the leaves of Eucalyptus globulus. Proc. lit. a. phil. soc. Manchester **19**. p. 157—160 (1880).

[325] E. Schunck, Note on the constitution of chlorophyll. Proc. Roy. Soc. **36**. p. 183—185 (1884).

[326] E. Schunck, Contributions to the chemistry of chlorophyll. Part. I. Proc. Roy. Soc. **38**. p. 336—340 (1885), **39**. p. 348—361 (1886).

[327] E. Schunck, idem. Part. II. Proc. Roy. Soc. **42**. p. 184—188 (1887).

[328] E. Schunck, idem. Part. III. Proc. Roy. Soc. **44**. p. 378, 448—454 (1888).

[329] E. Schunck, On the green colouring matter from leaves found in one of the cuttings for the Manchester ship canal. Proc. lit. a. phil. soc. Manch. (4) **2**. p. 231—233 (1889).

[330] E. Schunck, Contributions to the chemistry of chlorophyll. Part. IV. Proc. Roy. Soc. **50**. p. 302—317 (1891).

[331] E. Schunck, idem. Part. V. Proc. Roy. Soc. **55**. p. 351—356 (1894).

[332] E. Schunck u. L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. I. Liebig's Ann. **278**. p. 329—345 (1894).

[333] E. Schunck u. L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. II. Liebig's Ann. **284**. p. 81—107 (1894).

[334] E. Schunck u. L. Marchlewki, Zur Chemie des Chlorophylls. III. Liebig's Ann. **288**. p. 209—218 (1895).

[335] E. Schunck and L. Marchlewski, Contributions to the chemistry of chlorophyll. Nr. VI. Proc. Roy. Soc. **57**. p. 314—322 (1895).

[336] E. Schunck u. L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. Ber. chem. Ges. **29**, II. p. 1347—1352 (1896).

[337] E. Schunck and L. Marchlewski, Contributions to the chemistry of chlorophyll. Nr. VII. Phylloporphyrin and haematoporphyrin: a comparison. Proc. Roy. Soc. **59**. p. 233—235 (1896); Liebig's Ann. **290**. p. 306—313 (1895).

[338] E. Schunck, Contributions to the chemistry of chlorophyll. Nr. VIII. Changes undergone by chlorophyll in passing through the bodies of animals. Proc. Roy. Soc. **69**. p. 307—312 (1902).

[339] C. A. Schunck, A photographic investigation of the absorption spectra of chlorophyll and its derivatives in the violet and ultraviolet region of the spectrum. Proc. Roy. Soc. **63**. p. 389—396 (1898).

[340] C. A. Schunck, The yellow colouring matters accompanying chlorophyll and their spectroscopic relations. Proc. Roy. Soc. **65**. p. 177 - 186 (1900).

[340a] C. A. Schunck, The yellow colouring matters accompanying chlorophyll and their spectroscopic relations. Part. II. Proc. Roy. Soc. **68**. p. 474—480 (1901).

[340b] C. A. Schunck, The Xanthophyll group of yellow colouring matters. Proc. Roy. Soc. **72**. p. 165—174 (1904).

[341] R. Schwarz, Untersuchung der Königs-Chinarinde. J. f. pract. Chem. **56**. p. 76—84 (1852).

[342] Frank Schwarz, Chemisch-botanische Studien über die in den Flechten vorkommenden Flechtensäuren. Cohn's Beiträge z. Biologie d. Pflanzen **3**. p. 249—265 (1880).

[343] R. Th. Simmler, Einiges über die Fluorescenz- und Absorptionserscheinungen beim Blattgrün. Pogg. Ann. **115**. p. 603—617 (1862).

[344] C. Michie Smith, The absorption spectra of certain vegetable colouring matters. Proc. Roy. Soc. Edinb. **17**. p. 121—127 (1890).

[345] C. Michie Smith, A new green vegetable colouring matter. Nat. **41**. p. 370 (1890).

[346] F. Smith, Note on the nature of the dandruff and its pigment from the skin of the horse. J. of physiology **15**. p. 162—166 (1894).

[347] H. C. Sorby, On a definite method of qualitative analysis of animal and vegetable colouring matters by means of the spectrum microscope. Proc. Roy. Soc. **15**. p. 433—455 (1867).

[348] H. C. Sorby, On the colouring matters of blue decayed wood. Quart. J. microsc. sc. **9**. p. 43—44 (1869).

[349] H. C. Sorby, On the colouring matters derived from the decomposition of some minute organisms. Monthly micr. J. **3**. p. 229—231 (1870).

[350] H. C. Sorby, On the colour of leaves at different seasons of the year. Quart. J. microsc. sc. **11**. p. 215—234 (1871).

[351] H. C. Sorby, On the various tints of autumnal foliage. Quart. J. of. sc. **1**. p. 64—77 (1871)*. Chem. News **23**. p. 137—139, 148—150 (1871).

[352] H. C. Sorby, On the various tints of foliage. Nat. **4**. p. 341—343 (1871).

[353] H. C. Sorby, On the colouring matters found in fungi. Nat. **5**. p. 298 (1872).

[354] H. C. Sorby, On the examination of mixed colouring matters with the spectrum microscope. Monthly micr. J. **6**. p. 124—134 (1871).

[355] H. C. Sorby, On comparative vegetable chromatology. Proc. Roy. Soc. **21**. p 442—483 (1873).

[356] H. C. Sorby, Chlorophyll colouring matters. Nat. **8**. p. 202—204, 224—225 (1873).

[357] H. C. Sorby, On the chromatological relations of spongilla fluviatilis. Quart. J. microsc. sc. **15** p. 47 - 52 (1875).

[358] H. C. Sorby, On the colouring matter associated with chlorophyll. J. of botany **5**. p. 16—18 (1876).

[359] H. C. Sorby, On the characteristic colouring matters of the red groups of Algae. J. Linnean soc. (Botany) **15**. p. 34—40 (1877).

[360] H. C. Sorby, On the green colour of the hair of Sloths. J. Linnean soc. (Zool). **15**. p. 337 - 341 (1881).

[361] G. Staats, Ueber den gelben Blattfarbstoff der Herbstfärbung. Ber. chem. Ges. **28**, III. p. 2807—2809 (1895).

[362] C. Stähelin und J. Hofstetter, Chemische Untersuchung einiger Rinden. Liebig's Ann. **51**. p. 63—80 (1844).

[363] F. Stenger, Ueber die Bedeutung der Absorptionsstreifen. Bot. Ztg. **45**. p. 120 — 125 (1887).

[364] J. Stenhouse, Ueber die näheren Bestandteile einiger Flechten. Liebig's Ann. **68**. p. 55—99 (1848).

[365] G. G. Stokes, The change of refrangibility of light. Phil. Trans. 1852, II p. 463—562 (1852).

[366] G. G. Stokes, Optical characters of purpurine and alizarine. J. chem. soc. **12**. p. 219—221 (1860).

[367] G. G. Stokes, On the discrimination of organic bodies by their optical properties. Phil. Mag. (4) **27**. p. 388—395 (1864).

[368] G. G. Stokes, On the supposed identity of biliverdin and chlorophyll, with remarks on the constitution of chlorophyll. Proc. Roy. Soc. **13**. p. 144—145 (1864); Phil. Mag. (4) **28**. p. 63—64 (1864).

[369] Tine Tammes, Ueber die Verbreitung des Carotins im Pflanzenreiche. Flora **87**. p. 205—247 (1900).

[370] W. Thörner, Ueber einen in einer Agaricus-Art vorkommenden chinonartigen Körper. Ber. chem. Ges. **11**. 1 p. 533—535 (1878), ibid. **12**. 2 p. 1630—1635 (1879).

[371] R. D. Thomson, Ueber Parietin, einen gelben Farbstoff, und über die anorganischen Bestandtheile der Flechten. Proc. Phil. Soc. Glasgow **1**. p. 182—191.* Liebig's Ann. **53**. p. 252—266 (1845).

[372] J. L. W. Thudichum, Result of researches on Luteine and the spectra of yellow organic substances contained in animals and plants. Proc. Roy. Soc. **17**. p. 253—256 (1869). Chem. Centrbl. (2) **14**. p. 65—68 (1869).

[373] W. A. Tichomirow. Die spectroscopischen Eigenschaften der Canthariden und ihrer Präparate. Pharmac. Zs. f. Russland 1884 p. 637—643, 649—659*. Ber. chem. Ges. **17**, Referate p. 541 (1884).

[374] W. A. Tichomirow, Zur Kenntniss der spectroscopischen Eigenschaften einiger ätherischer Oele. Chem. Centrbl. (3) **19**. p. 1437—1438 (1888).

[375] A. Timiriazeff, Resultate einer Spectralanalyse des Chlorophylls. Botan. Ztg. **27**. p. 884—885 (1869).

[376] A. Timiriazeff, Neue Methode für spectralanalytische Untersuchungen. Ber. chem. Ges. **5**. p. 328—329 (1872).

[377] A. Timiriazeff, Recherches sur la décomposition de l'acide carbonique dans le spectre solaire, par les parties vertes des végétaux. Ann. chim. et phys. (5) **12**. p. 355—396 (1877).

[378] A. Timiriazeff, La distribution de l'énergie dans le spectre solaire et la chlorophylle. C. R. **96**. p. 375—376 (1883).

[379] A. Timiriazeff, Colourless Chlorophyll. Nat. **32**. p. 342 (1885).

[380] A. Timiriazeff, Chlorophyll. Nat. **34**. p. 52 (1886).

[381] A. Timiriazeff, La chlorophylle et la réduction de l'acide carbonique par les végétaux. C. R. **102**. p. 686—689 (1886).

[382] A. Timiriazeff, La protophylline dans les plantes étiolées. C. R. **109**. p. 414—416 (1889).

[383] A. Timiriazeff, La protophylline naturelle et la protophylline artificielle. C. R. **120**. p. 467—470 (1895).

[384] A. Trécul, Production de plantules amylifères dans les cellules végétales pendant la putréfaction. Chlorophylle crystallisée. C. R. **61**. p. 432—436 (1865).

[385] A. Trécul, Changement de couleur de la chlorophylle; son passage à la couleur bleue et à la couleur rouge ou orangée. C. R. **84**. p. 989—990 (1877).

[386] A Trécul, De la chlorophylle crystallisée. C. R. **89**. p. 883—884 (1879).

[387] M. Treub, Zur Chlorophyllfrage. Flora 1874. p. 55—56.

[388] A. Tschirch, Vorläufige Mittheilungen über das Chlorophyll. Bot. Centrbl. **11**. p. 107—109 (1882).

[389] A. Tschirch, Beitrag zur Hypochlorinfrage. Bot. Jahresber. **10**,1 p. 44. (1882).

[390] A. Tschirch, Die Reindarstellung des Chlorophyllfarbstoffes. Ber. chem. Ges. **16**. p. 2731—2736 (1883); Ber. Bot. Ges. **1**. p. XVII—XXII (1883); J. chem. soc. **45** p. 57—62 (1884).

[391] A. Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll (III) Ber. Bot. Ges. **1**. p. 137—149, 171—181 (1883).

[392] A. Tschirch, idem. V, Ber. bot. Ges. **1**. 462—471 (1883).

[393] A. Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll und einige seiner Derivate. Wiedem. Ann. **21**. p. 370—383 (1884).

[394] A. Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin bei Parey, 1884, 155 pp. 8°.

[395] A. Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll (VI.) Ber. bot. Ges. **3**. p. XLIII—LIV (1885).

[396] A. Tschirch, idem. Ber. bot. Ges. **5**. p. 128—135 (1887).

[397] A. Tschirch, Der Quarzspectrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen an Pflanzenfarbstoffen. Ber. bot. Ges. **14**. p. 76—94 (1896).

[398] A. Tschirch, Arch. sc. phys. et nat. (4) **2**. p. 603—604 (1896).

[399] A. Tschirch, Zur Chemie des Chlorophylls. Ber. chem. Ges. **29**, II p. 1766—1770 (1896).

[400] A. Tschirch, Untersuchungen reiner Blattfarbstoffe mit dem Quarzspectrographen. Beziehungen des Chlorophylls zum Blute. Photogr. Mittheil. **32**. p. 397—399 (1896).

[401] M. Tsvett, Sur la constitution de la matière colorante des feuilles. La chloroglobine. C. R. **129**. p. 607—610 (1899).

[402] M. Tsvett, Das Chloroglobin. Botan. Centrbl. **81**. p. 81—87 (1900).

[403] M. Tsvett, Sur la chlorophylle bleue. C. R. **131**. p. 842—844 (1900).

[404] M. Tsvett, Recherches sur la constitution physico-chimique du grain de chlorophylle. Referat. Botan. Centrbl. **89**. p. 120—123 (1902).

[405] F. Verdeil, Recherches sur la matière colorante verte des plantes et sur la matière rouge du sang. C. R. **33**. p. 689—690 (1851).

[406] F. Verdeil, Note sur la production et la préparation d'une matière colorante verte. C. R. **41** p. 588-589 (1855).

[407] F. Verdeil, Sur l'existence dans certaines plantes d'un principe colorant vert complètement distinct de la chlorophylle ou vert des feuilles. C. R. **47**. p. 442-443 (1858).

[408] K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen bei H. Laupp. 1873. 4°, 169 pp.

[409] Sidney G. Vines, Chlorophyll. Nat. **23**. p. 561-563 (1881).

[410] H. W. Vogel, Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes. Ber. chem. Ges. **11**. p. 913—920, 1363—1371 (1878).

[411] H. Vohl, Ueber die Beständigkeit des Blattgrüns während der Fäulniss der Blätter. J. f. pract. Chem. **95**. p. 219—220 (1865).

[412] R. Wegscheider, Spectroscopische Notizen über die Farbstoffe grüner Blätter und deren Derivate. Ber. bot. Ges. **2**. p. 494-502 (1884).

[413] A. Weiss, Untersuchungen über die Entwickelungsgeschichte des Farbstoffes in Pflanzenzellen. Wien. Ber. **50**. p. 6—35 (1864); **54**. p. 157—217 (1866).

[414] A. Weiss, Ueber den Farbstoff des Safrans. J. f. pract. Chem. **101**. p. 65 — 74 (1867).

[415] A. Weiss, Ueber die Fluorescenz der Pilzfarbstoffe. Wien. Ber. **91**, 1 p. 446—447 (1885).

[416] J. Wiesner, Einige Bemerkungen über Gerb- und Farbstoffe der Blumenblätter. Botan. Ztg. **20**. p. 389—392 (1862).

[417] J. Wiesner, Untersuchungen über die herbstliche Entlaubung der Holzgewächse. Wien. Ber. **64**. I p. 465-510 (1871).

[418] J. Wiesner, Vorläufige Mittheilung über das Auftreten von Chlorophyll in einigen für chlorophyllfrei gehaltenen Phanerogamen. Botan. Ztg. **29**. p. 619—620 (1871).

[419] J. Wiesner, Untersuchungen über die Farbstoffe einiger für chlorophyllfrei gehaltener Phanerogamen. Pringsh. Jahrb. f. wiss. Bot. **8**. p. 575—594 (1871).

[420] J. Wiesner, Untersuchungen über die Beziehungen des Lichts zum Chlorophyll. Wien. Ber. **69**. I. p. 327—385 (1874), Botan. Ztg. **32**. p. 116—121 (1874).

[421] J. Wiesner, Welche Strahlen des Lichtes zerlegen bei Sauerstoffzutritt das Chlorophyll? Pogg. Ann. **152**. p. 496—503 (1874).

[422] J. Wiesner, Bemerkungen über die angeblichen Bestandteile des Chlorophylls. Chem. Centrbl. (3) **5**. p. 454—457 (1874); Flora 1874. p. 278—285.

[423] A. Wigand, Einige Sätze über die physiologische Bedeutung des Gerbstoffes und der Pflanzenfarbe. Botan. Ztg. **20**. p. 121—125 (1862).

[424] A. v. Wolkoff, Die Lichtabsorption in den Chlorophylllösungen. Verh. d. med.-naturw. Ver. Heidelberg 1876.* Bot. Jahresber. **4**. p. 722 (1876).

[425] J. Wollheim, Chemische Untersuchungen über den Chlorophyllfarbstoff. Tagebl. d. 59. Naturf.-Vers. Berlin 1886. p. 193.

[426] J. Wollheim, Untersuchungen über den Chlorophyllfarbstoff. Botan. Centrbl. **32**. p. 310—313 (1887).

[427] J. Wollheim, Ueber die photographischen Eigenschaften des Chlorophylls. Photogr. Mittheil. **25**. p. 113—114 (1888).

[428] W. C. Zeise, Ueber das Carotin. Liebig's Ann. **62**. p. 380—382 (1847).

[429] W. Zopf, Ueber Pilzfarbstoffe. Botan. Ztg. **47**. p. 53—61, 69—81, 85—92 (1889).

[430] W. Zopf, Vorkommen von Farbstoffen bei Pilzthieren (Mycetozoen). Flora. **72**. p. 353—361 (1889).

[431] W. Zopf, Ueber das mikrochemische Verhalten von Fettfarbstoffen und fettfarbstoffhaltigen Organen. Zs. f. wiss. Microsc. **6**. p. 173—177 (1889).

[432] W. Zopf, Die Pilze. Handbuch der Botanik von Schenk. **4**. p. 271—275 (1890). Breslau bei Trewendt.

[433] W. Zopf, Ueber Ausscheidung von Fettfarbstoffen (Lipochromen) seitens gewisser Spaltpilze. Ber. bot. Ges. **9**. p. 22—28 (1891).

[434] W. Zopf, Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen. Leipzig bei A. Felix. 1892.

[435] W. Zopf, Cohn's Hämatochrom ein Sammelbegriff. Biol. Centrbl. **15**. p. 417—427 (1895).

[436] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. Liebig's Ann. **284**. p. 107—132 (1895).

[437] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. II. Liebig's Ann. **288**. p. 38—74 (1895).

[438] W Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. III. Liebig's Ann. **295**. p. 222—300 (1896).

[439] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. IV. Liebig's Ann. **297**. p. 271—312 (1897).

[440] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. V. Liebig's Ann. **300**. p. 322—357 (1898).

[441] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. VI. Liebig's Ann. **306**. p. 282—321 (1899).

[442] W. Zopf, Ueber das Polycystin, ein krystallisirendes Carotin aus Polycystis flos aquae Wittr. Ber. Bot. Ges. **18**. p. 461—467 (1900).

[443] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. VII. Liebig's Ann. **313**. p. 317—344 (1900).

[444] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. VIII. Liebig's Ann. **317**. p. 110—145 (1901).

[445] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. IX. Liebig's Ann. **321**. p. 37—61 (1902).

[446] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. X. Liebig's Ann. **324**. p. 39—78 (1902).

[447] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. XI. Liebig's Ann. **327**. p. 317—354 (1903).

[448] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. XII. Liebig's Ann. **336**. p. 46—85 (1904).

[449] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. XIII. Liebig's Ann. **338**. p. 35—70 (1905).

[450] W. Zopf, Zur Kenntniss der Flechtenstoffe. XIV. Liebig's Ann. **340**. p. 276—309 (1905).

ERSTER ABSCHNITT.

Die grünen Farbstoffe und ihre Derivate.

A. Geschichte der Chlorophyllforschung.

3. Der Name Chlorophyle für den Farbstoff der grünen Pflanzen findet sich zuerst in einer Abhandlung von Pelletier und Caventou [242] aus dem Jahre 1818, während früher und auch noch später die verschiedensten anderen Bezeichnungen dafür gebraucht wurden, wie faecula viridis, fécule, Pflanzengrün, chromule verte u. s. w. [1]). Der Name bürgert sich allmählich in der Form Chlorophyll mehr und mehr ein, trotzdem es nicht an Widersprüchen fehlt; so zieht Macaire-Prinsep [187] aus gelben Pappelblättern einen wachsartigen Stoff, der an der Luft grün werde und dem Chlorophyll ähnlich sei, während dieses durch Säuren gelb werde. Daher passe der Name Chlorophyll

1) Die älteste Geschichte findet sich in mehreren der älteren Abhandlungen dargestellt. Ich erwähne nur Boehm [29], der mit Aristoteles beginnt. — Die ältesten chemischen Untersuchungen von Senebier aus den Jahren 1782—1788 sind mir nicht zugänglich.

nicht; er will zuerst Phytochrom wählen, nimmt aber dann die von de Candolle vorgeschlagene Bezeichnung Chromule an. In dieser Arbeit behauptet Macaire, die grünen, rothen, gelben Farbstoffe der Blätter und auch der Blüthen seien alle nur verschiedene Oxydationsstufen derselben Substanz, eben der chromule.

Eine sehr wichtige Erweiterung der Kenntnisse liefert Brewster [38]. Während Newton das Blattgrün für eine Interferenzfarbe gehalten hatte, findet Brewster das ungemein characteristische Absorptionsspectrum, welches er beschreibt und auch abbildet mit 5 Bändern, eins im Roth, eins im Orange, eins im Grün, zwei im Blau und Violett.

Nur erwähnt sei hier eine Arbeit von Marquart [207], welcher die Farbstoffe der Blüthen untersucht, und zum Schluss kommt, es seien nur zwei solche vorhanden, das Anthocyan in den blauen und rothen Blumen, das Anthoxanthin in den gelben; beide aber entstünden aus Chlorophyll, ersteres durch Entziehung von Wasser oder seiner Bestandtheile, letzteres durch Aufnahme von Wasser.

Der erste, welcher ausspricht, der Farbstoff in den Pflanzen sei nicht einheitlich, ist Hope [144]: neben dem Chlorophyll sei in ihnen noch ein farbloser Stoff vorhanden, den er Chromogen nennt. Er enthalte zwei Stoffe, deren einer mit Säuren roth werde, Erythrogen, der andere mit Alcalien gelb, Xanthogen. Alle grünen Blätter enthielten Chlorophyll und Xanthogen, die gelben und weissen Blüthen nur Xanthogen, die rothen Xanthogen und Erythrogen u. s. w.

4. Nun unternimmt Berzelius [16] die Untersuchung der Stoffe: aus gefärbten Blättern stellt er durch Ausziehen mit kaltem Alcohol und Abdampfen einen fettartigen gelben Farbstoff her, welchen er Xanthophyll nennt. Er versucht aber vergeblich, ihn entsprechend der Annahme von Macaire und Marquart durch Oxydation aus dem Blattgrün zu erhalten. Dann [17] stellt er aus rothen Kirschen und den Beeren von Ribes nigrum einen rothen Farbstoff her, der sich ebenso in den rothen Herbstblättern finde, und der Erythrophyll genannt wird. — Bald darauf [18] wird das Blattgrün genauer untersucht: aus zerquetschten Blättern von Sorbus Aria wird mit Aether extrahirt, nach dessen Verdampfung in Alcohol gelöst, verdunstet, in starker Salzsäure gelöst, mit Wasser gefällt. Das Product soll Blattgrün und Xanthophyll enthalten, und Berzelius meint, die Farbstoffe würden weder durch Säuren noch Alcalien modificirt. Er unterscheidet drei etwas verschiedene Arten des Chlorophylls: frisches Blattgrün, Blattgrün trockener Blätter von schmutzig graugrüner Farbe, endlich einen bei seiner Darstellung in Salzsäure nicht löslichen schwarzen Rückstand, der in kochendem Alcohol mit dunkelgrüner Farbe gelöst werde. Die erste und dritte Art finde sich in den Blättern vor, die zweite sei vielleicht nur ein Product der chemischen Darstellung. Chlorophyll scheine wie Indigo reducirt und durch Oxydation wieder gebildet werden zu können. Das Xanthophyll werde vielleicht durch Licht aus dem Chlorophyll gebildet — doch widerruft er diese Hypothese gleich wieder [19]. — Einige

Jahre später [226] benutzt Mulder die Berzelius'sche Methode zur Darstellung des vermeintlichen reinen Chlorophylls und macht den ersten Versuch einer quantitativen Analyse. Kützing [173, 174] untersucht zuerst Algen und findet in ihnen neben Chlorophyll noch besondere Farbstoffe, die er Phycocyan, Phycoerythrin und Phycohämatin nennt. — Ein, wie sich später herausstellte, sehr wichtiges und weitverbreitetes Glied der Farbstoffreihe entdeckte Zeise [428], indem er den gelben Farbstoff der Mohrrübe, Daucus Carota, darstellte, analysirte und Carotin benannte.

5. Verdeil [405] findet, der bis dahin Chlorophyll genannte Auszug aus grünen Pflanzentheilen mit Alcohol oder Aether sei zusammengesetzt; er enthalte ein krystallisirbares farbloses Fett und einen Farbstoff, der dem des Blutes nahe verwandt sei, wie dieser Eisen enthalte, aber noch nie rein dargestellt worden sei. Er fällt ihn aus der alcoholischen Lösung mit Kalkmilch zieht ihn aus der Fällung mit Salzsäure und Aether, und glaubt ihn so rein erhalten zu haben. — Später meint Verdeil [406, 407], in den unreifen Blüthen der Artischocke einen von Chlorophyll verschiedenen grünen Farbstoff zu finden.

Nach Fremy und Cloez [92] enthalten die Blüthen einen blauen Farbstoff, welchen sie Cyanin nennen; er gehe durch Säuren in einen rothen Farbstoff über; ferner zwei gelbe Farbstoffe: das in Wasser lösliche Xantheïn und das unlösliche Xanthin.

Das optische Verhalten des Chlorophylls war seit Brewster kaum wieder ernstlich berücksichtigt worden, bis Stokes in seiner berühmten Abhandlung über Fluorescenz [365] darauf zurückkam und namentlich auch die schon von Brewster bemerkte rothe Fluorescenz der Chlorophylllösungen genauer untersuchte. Stokes kocht die Blätter in Wasser, bevor er sie mit Alcohol extrahirt und findet, dass die Lösung dadurch haltbarer wird; sonst nimmt sie an Luft schnell eine olivengrüne Farbe an, wie solche auch Extracte aus trockenen Blättern zeigen. Der zu Grunde liegende Stoff wird modificirtes Chlorophyll genannt. Er beschreibt die Absorptionsspectra beider Stoffe. — Bald darauf liefern Ångström [2] und Harting [124] neue Zeichnungen des Spectrums, auch für grüne Infusorien und Algen.

Wie bemerkt, hatte schon Berzelius angenommen, dass ein farbloser Stoff existire, aus dem das Chlorophyll entstehen könne. Sachs [291] findet, dass einzelne Blätter unter blauen Strahlen bleichen, im Dunklen wieder grün werden, und schreibt dies einem hypothetischen, Leucophyll genannten Stoffe zu, der durch Reduction im blauen Licht aus Chlorophyll entstehe, sich durch Oxydation wieder in dieses umwandle [1]). Gleichzeitig bemerkt er, Chlorophyll scheine aus zwei Stoffen zusammengesetzt zu sein.

In einer umfangreichen Abhandlung beschreibt Morot [220] seine Versuche an Blattgrün. Durch Behandlung des alcoholischen Extractes mit Salzsäure und Aether erhält er aus Acazienblättern fünf Stoffe, die er mit A bis E

1) Siehe auch J. Sachs, Ueber das Vorkommen eines farblosen Chlorophyllchromogens in Pflanzentheilen, welche fähig sind, grün zu werden. Zeitschrift d. Vereins Lotos, Prag 1859*.

bezeichnet, theilweise der quantitativen Analyse unterwirft. Den Stoff A hält er für reines Chlorophyll, während es ein Product der Salzsäurewirkung ist. In andern Blättern sind nicht alle fünf Stoffe vorhanden, z. B. fehlt in Malvenblättern D. Auch herbstlich gefärbte und etiolirte Blätter, sowie gelbe und blaue Blumen werden untersucht. Er findet als Hauptergebniss, dass das Chlorophyll wahrscheinlich aus dem immer damit verbundenen Fett entstehe; mit dieser Entstehung, der Grünfärbung, sei Freiwerden von Sauerstoff verbunden, welchen die Blätter ausathmen.

An Morot schliesst sich Morren [221] an; auch er behauptet, es gebe in den Pflanzen neben dem unveränderlichen grünen Farbstoff rothe und blaue Unter ersteren sei am verbreitetsten das Erythrophyll, unter letzteren das Anthocyan; dies sei das Alcalisalz einer Säure, welche in freiem Zustande als Erythrophyll erscheint.

6. Eine wichtige Arbeit liefert Fremy [93]: zu einem ätherischen Blattextract setzt er Salzsäure und schüttelt [1]). Wenn sich die Flüssigkeiten wieder getrennt haben, ist der Aether gelb gefärbt, die Säure blau, man kann sie trennen und die Farbstoffe abscheiden, der gelbe wird Phylloxanthin genannt, der blaue Phyllocyanin; letzterer könne in einen gelben Farbstoff Phylloxantheïn umgewandelt werden. Fremy lässt zunächst unentschieden, ob dies wirklich Componenten des Chlorophylls oder ob sie durch chemische Wirkung entstanden, also Zersetzungsproducte seien. In einer späteren Arbeit [94], wo die beiden Stoffe genauer untersucht werden, entscheidet er sich für die zweite Annahme.

Diese Methode hat zahlreiche Wiederholungen erfahren, wobei das experimentelle Resultat bestätigt wurde, aber verschiedene Deutungen erfuhr. Kromayer [171] modificirt die Versuche etwas, erhält beide Bestandtheile und meint, es liege wirklich nur eine Spaltung vor; Phyllocyanin sei der basische, Phylloxanthin der säuernde Bestandtheil des Chlorophylls. Die meisten andern Beobachter aber sprechen sich dahin aus, dass Phyllocyanin nicht ein Theil des ursprünglichen Chlorophylls, sondern ein Product desselben durch den Einfluss der Säure sei. (Siehe 8, 83, 217.)

Sachs [293] meint, sein Leucophyll sei Fremy's Phylloxantheïn.

Fremy wendet in der zweiten Abhandlung noch eine andere Art der Zerlegung an: er fügt zu alcoholischem Chlorophyllextract Hydroxyde von Al, Mg, Ca, Ba und erhält lackartige Verbindungen zwischen dem Metall und Phyllocyanin, während das Phylloxanthin gelöst bleibt. Beim Kochen von Chlorophylllösung mit Baryumhydrat entsteht ein Ba-Salz mit einem Körper, den er acide phyllocyanique nennt, was mit Phyllocyansäure oder Phyllocyaninsäure übersetzt worden ist; gleichzeitig fällt Phylloxanthin aus, welches dann in Alcohol gelöst und daraus krystallinisch erhalten werden kann. Wird das Ba-Salz mit Schwefelsäure behandelt, so erhält man die Phyllocyaninsäure frei.

1) Der gleiche Versuch war übrigens schon von Berzelius [18] gemacht, aber weder von ihm noch anderen beachtet worden.

7. Viel weiter in der Zerlegung geht Stokes [368], der aber leider nie Genaueres über seine Versuche veröffentlicht hat, sondern nur in einer kurzen Notiz angiebt, das Chlorophyll sei ein Gemisch aus zwei grünen und zwei gelben Farbstoffen; die grünen zeigten rothe Fluorescenz, die gelben nicht. Fremy's Phyllocyanin sei Zersetzungsproduct des einen grünen Stoffes, Phylloxanthin entweder — bei der Fällung mit Hydroxyd — der eine gelbe Körper, sonst derselbe mit einem Zersetzungsproduct des zweiten grünen Stoffes. Phylloxantheïn sei wahrscheinlich der zweite gelbe Stoff mit Zersetzungsproducten der drei anderen.

Filhol [84, 85] will die Einwirkung der starken Mineralsäuren vermeiden, da sie ausschliesslich Zersetzungsproducte lieferten; er nimmt daher organische Säuren, namentlich Oxalsäure und Weinsäure. Setzt man solche zu einem Extract durch siedenden Alcohol, so fallen braunschwarze Flocken aus, die Lösung bleibt gelb. Die schwarzen Flocken seien ein Gemisch von Fett und einem braunen Farbstoff, der sich durch concentrirte Salzsäure vom Fett trennen lässt, wobei eine grüne Lösung entsteht; durch Kreide kann man den Farbstoff daraus abscheiden und in Alcohol eine reine Lösung herstellen. Die Lösung fluorescire, der Körper sei identisch mit dem sogen. reinen Chlorophyll von Berzelius und Morot; er sei zwar nicht Chlorophyll, habe indessen die wesentlichen Eigenschaften desselben.

Die durch die organische Säure entstandene gelbe Lösung enthalte einen Farbstoff, der im Chlorophyll von Anfang an vorhanden sei; denn man könne ihn mittelst Filtration der ursprünglichen Chlorophylllösung durch Thierkohle erhalten, wobei der grüne Farbstoff von der Kohle aufgenommen wird; auch sei er in einzelnen Blättern und Sprossen allein vorhanden, ohne den grünen Farbstoff. Fügt man zu der gelben, nicht fluorescirenden Lösung Salzsäure, so entsteht ein fester gelber Stoff und eine blaue Lösung. Dieser zweite gelbe Stoff, der durch Kochen mit Alcalien blau wird, sei ebenfalls von Hause aus in dem Farbstoff der Blätter enthalten. Danach würde also das Blattgrün ein Gemisch von einem grünen und zwei gelben Farbstoffen sein.

Wieder ganz andere Ansichten äussert Timiriazeff [375]: die näheren Bestandtheile des Chlorophylls seien Phylloxanthin und die Ammoniakverbindung eines intensiv grünen Körpers, welchen er Chlorophyllin nennt. Von letzterem stammen die characteristischen Absorptionsstreifen des CP [1]), das Phylloxanthin zeige nur continuirliche Absorption des Blau und verdecke dort liegende weitere Banden des Chlorophyllin. Fremy's Phyllocyansäure sei durch starke Säuren verändertes Chlorophyllin und werde unter Einwirkung alcoholischer Lösungen von Zinkoxyd in Chlorophyllin umgewandelt. Etiolirte — d. h. im Dunkeln gewachsene, chlorophyllfreie — Pflanzen enthielten wahrscheinlich Phyllocyansäure, welche dann im Licht in Chlorophyllin übergeht.

Ganz ohne Einwirkung von chemischen Reagentien meint Müller [224]

1) Ich will zur Abkürzung von jetzt an das Zeichen CP für Chlorophyll benutzen.

das CP in drei Componenten zerlegt zu haben: er lässt eine alcoholische Lösung in einer Porcellanschale eintrocknen. Dabei bildet sich aussen ein schmaler gelber Ring, dann folgt ein blaugrüner, endlich eine rein grüne Kreisfläche. Kraus [163] sagt zu diesem Versuch, dass die beiden äusseren Ringe in der That den Componenten des CP entsprechen, der innere Kreis aber unentmischtes CP sei.

8. In der Zwischenzeit waren eine ganze Anzahl Zeichnungen des CP-Spectrums veröffentlicht, so von Simmler, Weiss, Cohn u. s. w., welche indessen kaum Werth haben, da sie theils sehr ungenau, theils nicht in Wellenlängen reducirbar sind. Der erste, welche die Zeichnungen sorgfältig ausführt, auf eine Scala bezieht, für welche die Lage der Fraunhoferschen Linien angegeben wird, ist Askenasy [8]; ihm folgt bald mit noch besseren Beobachtungen Hagenbach [113]. Auch Gerland und Rauwenhoff [102], sowie Lommel [185] sind hier zu nennen, endlich Kraus, welcher in seinem Buche über CP-Farbstoffe [163] drei recht gute Tafeln giebt.

9. Wir kommen nun zu einer Reihe von Arbeiten Sorby's aus den Jahren 1870 bis 1873, in welchen er versucht, die in Pflanzen vorkommenden Farbstoffe aufzuzählen, dabei aber die Zahl der Stoffe ungemein vermehrt, da er jeden spectroscopischen Unterschied durch einen neuen Farbstoff erklärt. Er sagt, dass es wohl mehrere hundert solcher Stoffe gebe, die Zahl der häufiger vorkommenden aber geringer sei. Sorby unterscheidet [350] folgende Gruppen der Farbstoffe:

1. die Chlorophyllgruppe, deren Glieder unlöslich in Wasser, löslich in Alcohol und Schwefelkohlenstoff sind. Es seien drei bis vier Arten CP vorhanden;

2. die Xanthophyllgruppe. Auch hier sollen mehrere Arten existiren, aber nur zwei davon häufig vorkommen; sie sind mehr oder weniger orangefarbig, z. B. der Stoff aus Mohrrüben;

3. die Erythrophyllgruppe, rothe Farbstoffe, die sich aber nicht frei von denen der nächsten Gruppe darstellen lassen;

4. die Chrysotanningruppe. In diese gehört ein Farbstoff, den Sorby früher [351] als Chrysophyll bezeichnet hat;

5. die Phaiophyllgruppe, mit braunen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Farbstoffen. Vielleicht sei humus ein solcher Stoff.

Die grünen Blätter sollen hauptsächlich CP und Xanthophyll enthalten, daneben auch Glieder der anderen Gruppen. CP werde durch Oxydation in Xanthophyll verwandelt. Die rothe Farbe der Blätter beruhe auf der Anwesenheit zweier Arten Erythrophyll, von welchen das eine durch Oxydation in das andere übergeführt werden könne. CP habe grosse Verwandtschaft zu Sauerstoff; sei die Pflanze kräftig, so werde diese Verwandtschaft überwunden, CO_2 zerlegt, O abgegeben. Ist die Pflanze schwächer, so entstehen Xanthophyll und Erythrophyll, ist sie noch schwächer, so tritt Oxydation ein.

Weit ausführlicher ist die zweite grosse Abhandlung von Sorby [355], in welcher er einzelne Farbstoffe benennt und durch ihr Spectrum oberflächlich characterisirt. Er unterscheidet hier:

1. Chlorophyllgruppe. Alle Glieder sind löslich in Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser, fluoresciren roth. Hierher gehören: a) Blaues CP mit drei Bändern im Roth, einem breiten zwischen Blau und Violett; b) Gelbes CP mit noch einem Band im Roth und einem im Blau; c) Chlorofucin mit zwei starken Bändern im Roth und Gelb, einem im Blau.

2. Xanthophyllgruppe. Ihre Repräsentanten zeigen sämmtlich zwei Bänder, an die sich Absorption der kürzeren Wellen schliesst. Es werden nur sechs wichtigere Glieder dieser Gruppe aufgezählt: a) Phycoxanthin, dessen Bänder im Grün liegen; b) Pezizaxanthin; c) Orange Xanthophyll; d) Xanthophyll, wohl zu unterscheiden von dem gewöhnlich so genannten Gemisch verschiedener Farbstoffe; es hat zwei Bänder im Blaugrün; e) Gelbes Xanthophyll. Bei diesen fünf Stoffen rücken die Bänder allmählich nach kürzeren Wellen hin, in Benzollösung sind sie sämmtlich etwas nach Roth verschoben. Hierher gehört noch: f) Fucoxanthin, dessen Bänder zwischen denen von c) und d) liegen.

3. Lichnoxanthingruppe. Die Glieder zeigen keine Bänder, sondern absorbiren die kürzeren Wellen verschieden weit: a) Orange Lichnoxanthin, volle Absorption des Blau und Grün, abnehmend bis Gelb; b) Lichnoxanthin, Absorption bis zur Mitte des Grün; c) Gelbes Lichnoxanthin, die Absorption reicht weniger weit.

4. Phycocyangruppe. a) Phycocyan mit Band im Orange, rother Fluorescenz; b) Rosa (pink) Phycocyan mit Band zwischen Gelb und Grün, orange Fluorescenz. Ein Gemisch beider sei Cohn's Phycocyan.

5. Phycoerythringruppe. Für sie hat er früher [354] vier Farbstoffe beschrieben, ohne sie zu benennen. Jetzt werden a) rosa und b) rothes Phycoerythrin benannt.

6. Erythrophyllgruppe, welche viele verschiedene Farbstoffe umfasst.

7. Chrysotanningruppe, auch mit vielen Gliedern.

Sorby beschreibt hier noch Methoden, um die Farbstoffe in Gemischen erkennen oder trennen zu können. Ausser chemischen Reactionen wird auch die Wirkung des Sonnenlichtes benutzt, durch welche die Stoffe verschieden stark gebleicht werden.

10. Im Jahre 1872 erscheint ein Buch von Kraus [163] über die Chlorophyllfarbstoffe, in welchem neben einer guten Besprechung des bis dahin Bekannten ein neues Verfahren zur Trennung der Componenten des CP mitgetheilt wird. Zu der alcoholischen Blattgrünlösung wird Benzol gesetzt und geschüttelt. Die sich unten absetzende alcoholische Lösung ist dann goldgelb, die oben stehende Benzollösung blaugrün. So ist das CP in zwei Componenten zerlegt, welche Kraus Xanthophyll und Cyanophyll nennt. Zusammengemischt geben die Farbstoffe das ursprüngliche Absorptionsspectrum, ein Beweis, dass

keine chemische Zersetzung, sondern nur eine Trennung der ursprünglich vorhandenen Componenten durchgeführt worden ist. Das Xanthophyll zeigt in concentrirter Lösung Absorption der kürzeren Wellen, in verdünnter zwei Bänder und Endabsorption; durch Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Lösung grün, dann blau. Eine Lösung des Cyanophylls fluorescirt stärker als die des CP, aber mit mehr carminrother Farbe. Das Spectrum ist für längere Wellen identisch mit dem des CP, hinter F aber sind drei Bänder sichtbar, die von dem CP-Spectrum abweichen, weil im CP hier die Wirkung des Xanthophylls sich superponirt.

Diese Angaben haben viele weitere Untersuchungen hervorgerufen, von denen ich nur folgende nenne: Konrad [161] findet, die Trennung gelinge nur, wenn der Alcohol sehr wässrig sei; dann aber habe wahrscheinlich das Wasser zersetzend auf das CP eingewirkt und die Spaltung hervorgerufen. Campert [40] sagt, die Trennung in mehr gelben und mehr grünen Stoff gelinge auch mit Ricinusöl, aber die Trennung sei nie rein, da beide Flüssigkeiten die langwelligen Absorptionsbänder zeigen. Treub [387] wendet sich gegen die angebliche Zersetzung durch das Wasser, bestätigt Kraus, findet Schwefelkohlenstoff noch günstiger zur Trennung, als Benzol. Auch Wiesner [420, 422] wendet sich gegen Konrad, der nicht das richtige Benzol benutzt habe. Es sei nicht chemisch reines Benzol zu nehmen, sondern das in Apotheken käufliche leichte Benzol oder Benzin. Die Trennung gelinge sehr gut, auch mit Toluol, Cumol, Cymol, mit fetten Oelen, wie Terpentinöl, Leinöl, Olivenöl u. s. w. Für den Blattextract will er den Namen Rohchlorophyll einführen, das Cyanophyll von Kraus dagegen Chlorophyll nennen, da dies der eigentliche grüne Farbstoff der Blätter sei. Gegen eine wirkliche Entmischung des CP durch Benzol äussert sich Pringsheim in einer später ausführlicher zu erwähnenden Arbeit [252]. Er findet auch in der gelben Lösung, wenn man sie nur dick genug nehme, die langwelligen Absorptionsbänder des CP. Dagegen wendet sich wieder Sachsse [294], der das Verschwinden des rothen Absorptionsbandes constatirt, wenn man mit leichtem Benzin wiederholt ausschüttelt. Auch eine Arbeit von Dippel [61] werde ich später zu erwähnen haben; nach ihm sind sowohl Cyanophyll als Xanthophyll noch zusammengesetzt. Siehe auch Nr. 388, 3, 188, 207.

11. Im Jahre 1872 theilte Hartsen [126] mit, dass er aus dem CP einen neuen Farbstoff erhalten habe: er kocht Blattgrün mit Kalilauge, fügt Salzsäure zu; die Lösung wird grasgrün, die Fluorescenz verschwindet. Neutralisirt man mit Kreide, so fällt ein graues Präcipitat, das in Alcohol mit purpurrother Farbe und grüner und carmoisinrother Fluorescenz löslich ist und Purpurophyll genannt wird. Ferner [127, 129] behandelt Hartsen Blätter mit Alcohol, um sie vom Wasser zu befreien, und extrahirt sie dann mit Benzin. Er findet, der grüne Farbstoff sei immer von einem gelben begleitet, den er Chrysophyll nennt, und der vielleicht gleich Fremy's Phylloxanthin sei. Er kann ihn aus Alcohol und Aether krystallinisch erhalten und

meint, es sei ein Oxydationsproduct des CP. Wenn man einen ätherischen Blattauszug eintrocknen lässt, dann mit Salzsäure behandelt, so fällt Fett und Chrysophyll aus, die Lösung bleibt dunkel blaugrün. Mit viel Wasser kann man einen schwarzen Körper ausfällen, der Melanophyll genannt wird. Hartsen sagt, das CP sei in verschiedenen Pflanzen und zu verschiedenen Jahreszeiten verschieden zusammengesetzt; so habe er nicht immer Purpurophyll erhalten können, im Herbst nicht immer Chrysophyll. Hartsen bemüht sich dann, durch Herstellung von Metallverbindungen CP rein zu erhalten, wie es scheint, ohne Erfolg. In einer späteren Arbeit [130] beschäftigt er sich näher mit Chrysophyll, das durch concentrirte Schwefelsäure schön blau werde.

Campert [41] vergleicht die Absorptionsspectra der Extracte verschiedener Pflanzen und findet sie zwar im Allgemeinen identisch, aber doch gewisse Unterschiede in Bezug auf Intensität und Lage der Bänder; das CP sei also etwas verschieden, was ja auch natürlich sei, da es ein Gemisch zweier Farbstoffe sei. Zu demselben Resultat gelangt Chautard in einer grossen Anzahl von Publicationen [44—52], in welchen auch die Einwirkung von Säuren, Alcalien, Licht und Wärme untersucht ist. Chautard will das erste Absorptionsband, im Rothen, als bande spécifique von den übrigen als Nebenbändern unterscheiden; es sei das beständigste, unveränderlichste, während die anderen variabel seien. Die Arbeiten enthalten kaum Neues, wie Millardet [211] mit Recht bemerkt; wenn dieser aber gegen die Verschiedenheit des CP in verschiedenen Pflanzen protestirt, so liegt hier wieder der Grund an den unglücklich gewählten Namen: er versteht unter CP den grünen Farbstoff allein, die anderen den gesammten Farbenextract aus den Pflanzen.

Auch Filhol [86] findet Verschiedenheiten: wenn man zu einem Blattextract Salzsäure füge, entstehe ein Niederschlag, der abfiltrirt schwarz aussehe, bei Monocotyledonen krystallinisch sei, sich löst in heissem Alcohol, Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig. Je nach dem Ursprung fluoresciren die Lösungen verschieden stark und zeigen etwas verschiedene Absorption.

12. Ich komme jetzt zu den Arbeiten von Pringsheim, welche viele unrichtige Schlüsse enthalten. Er untersucht zuerst [252] den Farbstoff etiolierter Pflanzen, den er Etiolin nennt. Im Spectrum findet er, wenn nur die Schicht dick genug sei, das ganze CP-Spectrum, auch rothe Fluorescenz sei vorhanden, wenn auch sehr schwach. Dann werden gelbe Blüthen untersucht, deren Farbstoff nach Kraus nur Banden im Blau zeigt. Pringsheim findet wieder das CP-Spectrum, wenigstens Band I, und Fluorescenz. Er behält dafür den Namen Anthoxanthin. Ebenso sind die Ergebnisse für herbstlich gefärbte Blätter, deren Farbstoff, mit Berzelius, Xanthophyll genannt wird. Endlich wird die Entmischung des CP nach Fremy und Kraus versucht, aber auch hier zeigen sich immer in beiden Flüssigkeiten die CP-Bänder, wenn auch verschieden stark. Pringsheim schliesst also, neben CP existirten noch drei gelbe Farbstoffe: Etiolin, Xanthophyll, Antho-

xanthin, welche mit CP nahe verwandt seien, und jedenfalls alle Band I des CP zeigten. Die Angaben von Fremy, Filhol, Kraus oder gar Sorby seien ganz falsch. Man erkennt leicht, dass alle diese Resultate auf der Thatsache beruhen, dass neben den genannten Stoffen immer etwas CP in den Pflanzen vorhanden ist, welches sich nicht vollständig trennen lässt. Wird daher die Concentration oder Schicht der Lösung gross genug gemacht, so werden die stärksten Bänder der Verunreinigung CP, vor allem das Band I, welches nach Chautard noch bei einer Verdünnung 1:10000 zu erkennen sein soll, sichtbar. Die von Pringsheim eingeführten Namen bezeichnen somit Gemische der betreffenden Stoffe mit CP. In einer zweiten Abhandlung [253] kommt Pringsheim für die Florideen zu denselben Schlüssen; auch hier findet er in allen Spectren dieselben Bänder des CP. Gegen Pringsheim's Anschauungen hat sich denn natürlich auch von allen Seiten Widerspruch erhoben. Siehe Nr. 89, 202, 203, 369, 370, 389.

Es sei hier gleich der ebenso unglücklichen späteren Arbeiten Pringheim's [258, 259] gedacht, welche im Wesentlichen die Assimilation betreffen. Er findet zunächst, dass bei Einlegen eines CP-haltigen Pflanzentheils in Salzsäure Tröpfchen entstehen, die bräunliche undeutliche Krystalle bilden. Die Substanz wird Hypochlorin genannt, und soll ein ölartiger, mit CP gefärbter, in CP-Kern präexistirender Stoff sein, dem die ganze Assimilationsthätigkeit zugeschrieben wird. Durch ein intensives Licht werde dieser Stoff bei Gegenwart von Sauerstoff zerstört, und dem CP mit seiner starken Absorption falle nur die Aufgabe zu, das Hypochlorin in der Pflanze vor zu intensivem Licht zu schirmen. Es liegt hier eine Verkennung des Satzes von der Erhaltung der Energie vor: das nicht absorbirende Hypochlorin soll die Assimilationsarbeit ausführen, die Absorption im CP ohne Aequivalent bleiben.

13. Eine Reihe neuer Namen führt C. Kraus [166] ein: wenn zu einem alcoholischen Blattextract Säure gesetzt und gleich mit Benzol geschüttelt wird, so nimmt letzteres einen gelben Farbstoff theilweise auf, der Acidoxanthin heissen soll. Setzt man dazu Salzsäure und schüttelt, so spaltet es sich in einen blauen und zweiten gelben Farbstoff, von welchem Alcohol beim Schütteln nichts aufnimmt. Er wird Xanthophyll genannt. Er ist auch noch spaltbar, denn bei weiterem Schütteln mit Salzsäure färbt sich diese wiederum blau. Nach wiederholter Anwendung von Salzsäure aber bleibt das Benzol rein gelb, der entsprechende Stoff wird Xanthin genannt, während der die Salzsäure färbende Stoff Chlorin heissen soll. Diese beiden Körper seien die einzigen im Blattgrün enthaltenen beständigen chemischen Individuen.

Auch Alcalien zersetzen das CP. Wird die alcoholische Lösung mit Kalilauge behandelt, dann mit Benzol geschüttelt, so färbt sich dies gelb durch Aufnahme von Xanthin, während der andere Theil grün werde durch Chlorinkali. Kraus gelangt zum Schluss, CP sei ein einheitlicher Stoff, kein Gemisch verschiedener; die vielen daraus erhaltenen Stoffe seien nur Producte der chemischen Reactionen.

In Dippel [61] findet C. Kraus einen Anhänger. Das nach G. Kraus mittelst Benzol gewonnene Xanthophyll und Cyanophyll seien nicht reine Stoffe; Xanthophyll färbe sich je nach der Zusammensetzung mit Säuren mehr oder weniger blau, lasse sich dann durch Schütteln mit Benzin in einen gelben und blauen Theil sondern. Ebenso lasse sich Cyanophyll durch weingeistige Kalilösung in einen gelben und grünen Theil zerlegen, die Xanthin und Chlorinkali seien. Chlorin könne man daraus durch Entfernung des Kali gewinnen, es zeige die Bänder I bis IV des CP, dann noch drei im blauen Theil. Der gelbe Farbstoff, der durch Säuren erhalten wird, ist ein ganz anderer, als Xanthin, er zeige die vier ersten Bänder des CP. Hier wandelt der Autor also auf Pringsheim's Wegen.

14. Aus dem Jahre 1877 seien noch zwei Abhandlungen erwähnt: Sachsse [298] behandelt Blattextract mit Benzin, bringt in die grüne Lösung metallisches Na; es bildet sich eine schmierige grüne Masse, welche sich in Wasser lösen und reinigen lässt, worauf Metallsalze Verbindungen liefern. Die Na-Verbindung sei smaragdgrün mit schwacher röthlicher Fluorescenz, das Spectrum verschieden sowohl von dem des gewöhnlichen als des modificirten CP. Sachsse erwähnt hier, dass CP-Extract aus herbstlichen Blättern sich viel leichter in modificirtes CP verwandle, als aus andern. Ferner ändert Fremy [95] seine Ansicht über die Zusammensetzung des CP ein wenig, indem dasselbe nicht aus dem gelben Phylloxanthin und blaugrüner Phyllocyansäure, sondern aus Phylloxanthin und Kaliumphyllocyanat gemischt sein soll

15. Erheblich wichtiger sind die Untersuchungen von Hoppe-Seyler [145, 146]. Er entfernt zunächst aus dem benutzten Gras wachsartige Körper, indem er dasselbe wiederholt mit Aether behandelt, dann wird durch Kochen mit Alcohol der Farbstoff ausgezogen. Aus ihm scheiden sich beim Stehen rothe Krystalle ab, welche wohl das Erythrophyll von Bougarel [35] seien. Nachdem sie abfiltrirt, wird die Lösung eingedampft, mit Wasser behandelt, in Aether gelöst. Lässt man diesen verdunsten, so scheiden sich ölige grüne Tröpfchen und Krystalle aus; sie werden mit kaltem Alcohol gewaschen und einige Male aus Aether umkrystallisirt. Diese Substanz wird Chlorophyllan genannt. Sie hat olivengrüne Farbe gegen die bläulichgrüne des frischen Blattextractes, fluorescirt roth, die Bänder zwischen D und F sind viel breiter als die des frischen Extractes. Das Band im Roth ist in 5 cm dicker Schicht noch sichtbar, wenn ein Milligramm im Liter gelöst ist.

Durch Einwirkung von Aetzkali auf Chlorophyllan entsteht eine purpurrothe, stark fluorescirende Flüssigkeit, welche Dichromatinsäure genannt wird. Das Absorptions- und Fluorescenzspectrum werden beschrieben. Hoppe meint, die optisch wirksame Gruppe des CP sei sowohl im Chlorophyllan als auch in der Dichromatinsäure im Wesentlichen unverändert enthalten. Unter CP will er den hypothetischen grünen Farbstoff verstanden wissen, der in der Pflanze die Assimilation besorge; Aether und Alcohol lieferten schon Zersetzungsproducte desselben. Aus Dichromatinsäure in ätherischer Lösung fällt

im Lichte ein violett-schwarzer Körper, der in Aether gelöst schön roth fluorescirt und ein Absorptionsspectrum zeigt, ebenso die Na-Verbindung.

Fügt man zur Dichromatinsäure überschüssige Säure, so entsteht ein neuer Körper, Phylloporphyrin, mit bläulich-purpurrother Lösung. Er fluorescirt roth, hat Banden bei 613—602, 577—532 (von mir auf Wellenlängen umgerechnet), und zeigt grosse Aehnlichkeit mit Hämatoporphyrin, wonach auch der Name gewählt ist.

In einer dritten Veröffentlichung [146] sagt Hoppe, beim Kochen des Chlorophyllan mit Kalilauge entstehe Chlorophyllansäure. Das Chlorophyllan sei entweder eine Verbindung mit Lecithin oder selbst ein Lecithin.

16. Im Jahre 1879 theilt Gautier [100] mit, es sei ihm gelungen, CP rein in krystallinischer Form darzustellen, es sei ähnlich dem Bilirubin. Dann aber bemerkt er, sein Präparat sei wahrscheinlich identisch mit dem Chlorophyllan von Hoppe-Seyler, es kann sich also nur um ein unreines Produc der Säurewirkung handeln. Uebrigens hatte schon viel früher Trecul [386 gemeint, krystallisirtes CP gefunden zu haben, als er in Lactuca altissima microscopische grüne Krystalle beobachtete; etwas später wieder sieht Borodin [32] an Blattschnitten, die mit Alcohol befeuchtet sind, solche Krystalle entstehen, die er für den reinen grünen Farbstoff hält. Alle diese Annahmen haben sich nicht bestätigt.[1])

17. Ich komme jetzt zu einigen Arbeiten von Sachsse, die auch wenig fördern. Es war vorhin erwähnt, dass er mit Na einen dunkelgrünen Körper hergestellt hatte; nun [299, 300] fällt er daraus mit Salzsäure, kocht den Niederschlag mit Benzin. Der Rest ist dann zum Theil in Alcohol leicht löslich, ein zweiter Theil selbst in heissem Alcohol unlöslich, ein dritter in heissem löslich, fällt aber beim Abkühlen wieder aus. Diese Stoffe zusammen seien Fremy's Phyllocyanin, das also nicht einheitlicher Natur sei, aber den Kern von CP bilde. Aus diesen Stoffen sollen durch Oxydation rothe bis gelbe Farbstoffe entstehen. Sachsse analysirt die drei verschiedenen Stoffe, findet sie verschieden zusammengesetzt. Ebenso analysirt er die erhaltenen gelben Stoffe, von welchen er sechs verschiedene Arten unterscheidet. In einer etwas späteren Abhandlung [302] wird aber die Existenz des unlöslichen Bestandtheils wieder bezweifelt; Sachsse nennt jetzt den in Alcohol leicht löslichen Bestandtheil α-Phäochlorophyll, den schwer löslichen β-Phäochlorophyll. Letzterem kann durch Kochen mit Barytwasser CO_2 entzogen werden. Das Product löst sich in Alcohol mit dunkel roth-brauner Farbe, wird mit einem Tropfen Schwefelsäure hellroth-violett, wie alcoholischer Extract aus Veilchenblüthen, von welchem er sich aber durch das Absorptionsspectrum unterscheidet. Sachsse wiederholt hier [301] auch die Versuche von Filhol, den grünen Farbstoff aus dem Blattextract durch Thierkohle zu entfernen, den schon Kraus als wenig günstig geschildert hatte. Es gelingt zwar unschwer, den

1) Siehe auch Rogalski [283].

Extract rein gelb zu erhalten, allein der grüne Farbstoff lässt sich der Kohle sehr schwer wieder entziehen, am leichtesten noch durch Chloroform.

In diese Zeit fällt auch eine rein spectroscopische Untersuchung von Russell und Lapraik [290]; sie geben Zeichnungen der Spectra des Extractes mit Alcohol und Aether, des durch Spuren von Säure oder durch viel Säure veränderten Spectrums, wobei sie die entstehenden Modificationen α- und β-CP nennen. Ferner finden sich die Spectren, die entstehen, wenn man zum Extract wenig oder viel Alcalien setzt, oder wenn man mit Alcalien kocht. Das mit viel Säure auftretende Spectrum erscheint auch beim Kochen oder Erhitzen des reinen Extractes, oder bei Zusatz von Metallen.

18. Eine grössere Anzahl von Arbeiten liefert in den folgenden Jahren Tschirch, die zum Theil recht günstig wirken; als ehemaliger Assistent und Mitarbeiter von Pringsheim macht er sich aber erst allmählich von dessen Anschauungen frei. — Zunächst [388, 389] findet er, das Hypochlorin von Pringsheim sei nur ein Product der Säurewirkung auf CP, es lasse sich auch ausserhalb der Pflanze aus dem Extract darstellen. Er nennt es α-Hypochlorin, während Hypochlorin noch für den hypothetischen farblosen Stoff Pringsheim's festgehalten wird. Ferner wird zum ersten Mal entschieden ausgesprochen, dass α-Hypochlorin, Chlorophyllan von Hoppe, der schwarze Niederschlag, den Filhol aus dem Extract mit Salzsäure erhielt, das modificirte CP von Stokes sämmtlich in dem Sinne identisch sind, dass sie Oxydationsproducte des CP darstellen, wenn auch in verschiedenem Maasse durch andere Stoffe verunreinigt. Ihr Spectrum ist also das des Chlorophyllans, wenn wir diesen Körper als Typus nehmen wollen. In alcalischen Extracten tritt keine Oxydation ein, das Spectrum bildet sich daher nicht.

Tschirch [390—393] wendet sich nun zu der so oft erfolglos versuchten Aufgabe, den reinen grünen Farbstoff darzustellen. Er sagt, durch jede Einwirkung von Säure erhalte man ein Oxydationsproduct des CP; auch die in der lebenden Pflanze enthaltene, im Leben aber auf das CP nicht einwirkende Säure verändere das CP beim Extrahiren, so dass es unmöglich sei, mit oder ohne Säuren reines CP direct zu erhalten. Auch durch Behandeln mit Alcalien erhält man nur Zersetzungsproducte, die er für Salze einer besonderen Säure, der Chlorphyllinsäure, hält.

Er meint nun durch Reduction des Chlorophyllans zum reinen CP gelangen zu können, und verwendet dazu Wasserstoff in statu nascendi, besser die Behandlung mit Zinkstaub. Er erhält dabei ein grünes Product, welches vier Absorptionsstreifen im Roth, Gelb und Grün zeigt, die nahezu identisch mit denen frischer Blätter seien, nur dass der im lebenden Blatt zwischen b und F liegende Streif fehlt, da er den dem CP beigemischten gelben Farbstoffen angehöre. So ist nach seiner Meinung das reine CP endlich erhalten. Es spaltet sich durch Kalilauge in einen grünen, in Wasser roth fluorescirenden, und in einen gelben Körper.

Tschirch stellt bei seinen Untersuchungen eine grosse Anzahl der von Vorgängern beschriebenen Präparate her, so unter anderen den grünen Niederschlag mit Na von Sachsse; dies ist nach seiner Bezeichnung chlorophyllinsaures Natron. — Bei Erhitzen von chlorophyllinsaurem Kali über 210° wird die grüne Lösung purpurroth, er nennt die zugehörige Substanz Phyllopurpurinsäure und characterisirt sie durch ihr Spectrum.

Bei diesen Reactionen entstehen vielfach auch gelbe Stoffe, welche Tschirch sämmtlich als Xanthophylle bezeichnet, um nicht lauter neue Namen einzuführen. Dass sie mit CP eng zusammenhängen, zeigten die Untersuchungen Pringsheim's, der in ihnen immer CP-Streifen gesehen habe, wenn die Schicht dick genug war. Das bestätigt er für die gelben Farbstoffe vieler gelber und rother Blüthen, Fruchtschalen, Beeren, auch für die Schalen von Radieschen und den Farbstoff der Mohrrüben, das Daucin oder Carotin. Alle diese Xanthophylle seien Begleiter, nicht Bestandtheile, des CP. Dagegen sei Bougarel's Erythrophyll identisch mit Hartsen's Chrysophyll, ein Spaltungsproduct des CP. Auch Etiolin, welches identisch mit dem Chlorophor von Böhm, dem Leucophyll von Sachs, erweise sich als zur CP-Gruppe gehörig, da Pringsheim auch hier die CP-Bänder nachgewiesen. Aber es sei verschieden vom Xanthophyll, was namentlich durch das Auftreten des Bandes IIa im Spectrum bewiesen werde.

Im Uebrigen giebt Tschirch ein langes Verzeichniss der früher auf dem Gebiet der CP-Forschung eingeführten Namen und sucht diejenigen heraus, welche identische Stoffe bezeichnen. Wenn wir heute auch nicht alle seine Identificirungen anerkennen können, für manche der von ihm noch angenommenen Stoffe Nicht-Existenz nachgewiesen worden ist, so ist doch diese Liste gewiss sehr nützlich gewesen, da sie wenigstens einen Theil des ungeheueren Ballastes über Bord zu werfen gestattete.

Sehr bald [391] befreit sich Tschirch auch von dem letzten Einfluss Pringsheim's. Er erkennt jetzt, dass die CP-Bänder bei den Xanthophyllen nur durch Verunreinigung mit CP entstehen, dass Xanthophyll vielmehr nur zwei Absorptionsbänder im Blau und Absorption des Violett zeigt. Nach der etwas verschiedenen Lage der Bänder unterscheidet er vier Arten Xanthophyll, die α- bis ε-Xanthophyll genannt werden. — Schliesslich stellt Tschirch [394] Fremy's Phyllocyaninsäure möglichst rein dar; durch Behandlung mit Zinkstaub[1]) erhält er einen grünen Körper, dessen Spectrum identisch mit dem der grünen Blätter sein soll, und der β-CP genannt wird. — Eine Zusammenstellung der fremden und eigenen Beobachtungen bis 1885 wird in dem Buche über CP [394] gegeben.

Es sei noch erwähnt, dass bald darauf Tschirch [396] durch Analysen in seinem reinen CP Zink nachweist und zugiebt, dass es kein reines CP, sondern ein Zinksalz sei, das reine CP also noch immer unbekannt ist.

1) Siehe den viel früheren analogen Versuch von Church [53].

19. Eine neue vermeintliche Darstellung des CP unternimmt Hansen [117]: er kocht Weizenblätter mit Wasser, nach dem Trocknen werden sie mit Alcohol extrahirt, dieser eingedampft, mit Natronlauge verseift, mit Chlornatrium ausgesalzen. Aus der schwarzgrünen Seife wird mit Petroläther ein gelber Farbstoff extrahirt, dann mit Aether ein grüner Farbstoff, der gereinigt in Sphärokrystallen auftritt und Chlorophyllgrün genannt wird. Es soll das reine CP sein, besitzt fest keine Fluorescenz, wohl in Lösungen. Es löst sich in Wasser, Alcohol, Aether usw., in fetten Oelen, auch in conc. Schwefelsäure ohne Veränderung. Mit Salzsäure entsteht ein spangrünes Product, welches nicht Chlorophyllan ist. Es zeigt die Banden I bis IV des CP. — Der gelbe Farbstoff, das Chlorophyllgelb, krystallisirt aus Petroläther, ist löslich in Aether, Alcohol, Chloroform, unlöslich in Wasser, fluorescirt nicht, zeigt die Reaction der Lipochrome, d. h. färbt sich blau mit Schwefelsäure, grün mit Jodjodkali. Es zeigt drei Bänder im Blau und Endabsorption; dasselbe zeigt Etiolin.

Gegen den Widerspruch von Tschirch [390] hält Hansen an dieser Anschauung fest, findet dieselben Stoffe auch in Fucaceen [119], giebt Zeichnungen der Absorptionsspectra, findet aber schliesslich [121] doch, dass sein Chlorophyllgrün nur ein Na-Salz des Farbstoffes sei, und nimmt nun mit Arnaud an, dass sein Chlorophyllgelb Carotin sei.

Hansen's Arbeiten finden ihren Abschluss in seinem Buche über CP [123].

20. Noch weniger glücklich sind gleichzeitig beginnende Arbeiten von Reinke. Er untersucht zunächst [267, 269] die Absorption und Fluorescenz des lebenden Blattes, meint, das CP müsse im Blatt in fester Form vorhanden sein. Weitere Arbeiten beschäftigen sich im Wesentlichen mit der Assimilation [268, 270], wobei Vergleichungen mit der Absorption vorgenommen werden. Dabei kommt Reinke [274] zu der unhaltbaren Vorstellung, dass es zwei Arten von Absorptionsstreifen gebe, wirkliche, zu deren beiden Seiten die Absorption kleiner ist, als in der Mitte, und subjective, d. h. gar nicht vorhandene. Wenn bei vier an einander grenzenden Spectralbezirken a, b, c, d in a starke Absorption vorhanden sei, in den folgenden schwache, so werde b durch Contrastwirkung gegen a heller erscheinen, als es wirklich ist, und dadurch bei c ein scheinbarer Absorptionsstreif entstehen, der beim Photometriren natürlich nicht zu finden ist. Er meint nun, das Band III des CP sei ein solches subjectives Band, wahrscheinlich auch Band II, die Bänder V bis VII ergeben sich beim Photometriren als zusammenhängende Absorption, so dass nach ihm das CP nur zwei wirkliche Absorptionsstreifen, die Bänder I und IV besitzt. Es bedarf wohl nicht der Bemerkung, dass diese Vorstellung unhaltbar ist und zu den wunderlichsten Consequenzen führen würde; sie ist nur durch ungenaue photometrische Messungen hervorgerufen. Es soll nicht geleugnet werden, dass durch Contrastwirkung das Auge getäuscht werden kann; aber diese Täuschung erstreckt sich nur auf Intensitätsverhältnisse oder die Lage des Maximums eines sehr schwachen Bandes dicht neben einem starken; man ist in diesem Falle geneigt — wie ich kürzlich erfahren habe —

das Maximum des schwachen Bandes von dem starken weiter abliegend zu schätzen. — Niemals aber kann durch Contrastwirkung ein nicht vorhandenes Band scheinbar entstehen. Trotzdem Stenger [363] auf die Unhaltbarkeit hindeutet, die Existenz der Bänder nachweist, bleibt Reinke [275] bei seiner Behauptung, Band III existire nicht. Er ist indessen mit dieser Ansicht fast isolirt geblieben[1]), dieselbe ist vielfach als falsch bezeichnet worden. Siehe z. B. [427, 69].

21. Es möge nun eine Reihe kleiner Mittheilungen aus der Mitte der achtziger Jahre folgen. Wegscheider [412] untersuchte die Absorptionsspectra namentlich der von Tschirch beschriebenen Stoffe. — Guignet [111] meint, der Farbstoff befinde sich in den Blättern eingeschlossen in einer Haut, die in Petroläther unlöslich sei. Er sei gar nicht so leicht durch Säuren und Alcalien zersetzbar, wie gewöhnlich angenommen werde; er spiele in der Pflanze die Rolle einer Säure, etwa von Fremy's Phyllocyaninsäure, und bilde mit Basen Salze. Guignet habe z. B. die Na-Verbindung hergestellt. — Viel wichtiger ist der Nachweis von Arnaud [4], dass in allen Blättern der Farbstoff der Mohrrüben, das Carotin, vorhanden ist. Es sei derselbe Stoff, den Bougarel Erythrophylle genannt habe. Da es nach den Analysen von Zeise und Husemann ein Kohlenwasserstoff, C_{26} H_{38}, sei, würde es besser Caroten genannt werden [5]. Endlich [6, 7] bespricht er die Darstellung des Carotins in krystallinischer Form, und die Messung der in Blättern vorhandenen Menge. Timiriazeff [381] behandelt CP-Extract mit nascirendem Wasserstoff aus Zn und Essigsäure. Durch Reduction des CP entstehe dabei ein Stoff, der in verdünnter Lösung strohgelb, in concentrirter rothbraun erscheine; das Spectrum zeige nur ein breites Band, welches etwa den Platz vom blauen Rande des Bandes I bis zum blauen Rande des Bandes III einnehme. Durch Oxydation verwandle sich der Körper wieder in den grünen Farbstoff, und da er diesen früher Chlorophyllin genannt, wird der neue Stoff Protophyllin getauft. — Später [379, 380] findet Timiriazeff, sein Protophyllin sei identisch mit dem Farbstoff etiolirter Pflanzen, das Spectrum dieses „natürlichen Protophyllins“ wird beschrieben als bestehend aus den Bändern II und III des CP. Dann [383] aber sagt Timiriazeff, es sei kein Unterschied zwischen dem künstlichen und natürlichen Stoff.

Macchiati [189] erhält bei Untersuchungen über CP eine gelbe Substanz in krystallinischer Form, die löslich in Wasser, unlöslich in Alcohol und Aether ist. Sie wird Xanthophyllhydrin genannt.

22. Wollheim [425, 426] beschreibt verschiedene Reactionen und die Spectra der Producte. Tschirch's Phyllopurpurin habe er in einen rothen und einen violetten Farbstoff gespalten. Durch Behandlung von Chlorophyllan mit Salzsäure habe er Fremy's Phyllocyaninsäure ganz rein dargestellt, ihr

---

1) Nur Schütt zeigt sich später als, wenn auch nicht ganz überzeugter, Anhänger dieser Anschauung.

Absorptionsspectrum sei identisch mit dem des Chlorophyllans. Das Absorptionsspectrum der salzsauren Lösung von Phyllocyanin sei identisch mit der des β-CP von Tschirch, des Zn-Chlorophyllans, des Blattes, — abgesehen von einer Verschiebung sämmtlicher Streifen. — Löst. man das durch verdünnte Säure gefällte Chlorophyllan in reiner Salzsäure, so entsteht eine grüne Lösung, das Phyllocyanin von Fremy. Fällt man mit Wasser, so erhält man Phyllocyaninsäure, die das Band IV stärker zeigt. Dies sei eine Fettverbindung, man könne das Fett mit Bleiacetat fällen, wobei das Band V verschwindet. Dies gehört also zum Fettkörper, einem Cholesterin, welches das Spectrum des Xanthophyllins habe. Der vom Fett befreite Stoff ist röthlich-braun, fluorescirt in Alcohol stark, zeigt das Spectrum des Chlorophyllans ohne Band V. Er wird Phyllorubin genannt. Er verhalte sich bei Oxydation wie das Bilirubin aus Galle, d. h. werde grün, blau, violett, roth, endlich gelb. — Bei Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung in Chloroform entstehe zuerst Phyllocyanin, mit dem Spectrum der CP-Tinctur, bei weiterer Wirkung ein blaugrüner Farbstoff, der als Aether anzusehen sei, und sich wie der Farbstoff im Blatt verhält; die Lösung fluorescirt nicht, wohl aber bei Zusatz von Alcohol oder Glycerin, wodurch auch das Spectrum der Tinctur entstehe. Zusatz von Wasser bedingt die Bildung von Chlorophyllan.

Engelmann [69] sagt, in den grünen Pflanzenzellen sei die Absorption durchaus nicht immer die gleiche, man müsse wenigstens zwei verschiedene Stoffe annehmen, einen, der namentlich Blau absorbirt, also etwa Xanthophyll von Kraus, und einen, der namentlich Roth und Gelb absorbirt, Cyanophyll von Kraus, oder Chlorophyllin von Timiriazeff oder Reinchlorophyll von Tschirch. Meist aber müsse noch ein dritter Stoff angenommen werden, der etwa absorbire wie Chlorophyllan. — Tschirch [396] findet, wie schon erwähnt, dass sein durch Reduction des Chlorophyllans entstandener Körper, das angebliche Rein-CP, eine Zn-Verbindung sei. Inzwischen sind ihm Bedenken über die einheitliche Natur des Chlorophyllans aufgestiegen, ebenso wie von anderen das bisherige Xanthophyll als ein mit Xanthophyll gefärbtes Cholesterin betrachtet werde. Er beschäftigt sich jetzt mit einem aus Rohchlorophyllan hergestellten Körper, den er Phyllocyaninsäure nennt, dessen Spectrum sehr ähnlich dem des lebenden Blattes ist. Ferner findet er, dass Alcalien bei dem grünen Farbstoff der Blätter eine tiefgehende Veränderung hervorbringen, dass auch Band I, welches er das stabile nennt, im Gegensatz zu den übrigen, den labilen, verändert wird. Den durch Alcalien veränderten Farbstoff nennt er Chlorophyllin; er stellt eine K- und Na-Verbindung desselben her.

23. Hartley [125] untersucht zunächst das Absorptionsspectrum frischer Blätter und findet bei einem Blatt zwei Bänder auf B und auf C, keine Absorption im Gelb und Grün, volle Absorption von b [518 $\mu\mu$] an. In dicker Schicht fliessen die rothen Bänder zusammen, im Gelb tritt Schwächung auf. Genau dasselbe Spectrum soll der Extract mit 98 % Alcohol zeigen. Aus

dieser Lösung werden nun zwei Farbstoffe ausgeschieden, welche blaues und gelbes CP genannt werden: es wird durch Baryumhydrat eine grüne Fällung erzeugt, diese mit kochendem Alcohol gewaschen, dann in einer warmen Lösung von Borsäure und Glycerin mit Alcohol gelöst. Das ist das blaue CP, es zeigt nur zwei Bänder im Roth, Absorption des blauen Endes. — In dem ersten Extract ist das gelbe CP zurückgeblieben. Beide Körper werden nachher in Bezug auf chemische Reactionen und Absorptionsspectrum untersucht, wobei auch das äusserste Ultra-Violett zum ersten Male berücksichtigt wird. Das gelbe CP besitzt ein zweites Band im Roth, zwischen den beiden Bändern des blauen CP, dann ein Band zwischen E und K, endlich wachsende Absorption im weiteren Ultraviolett. Beide Stoffe zusammen geben das Spectrum des lebenden Blattes.

Eine Besprechung dieser Resultate geben Schunck und Marchlewski, siehe § 32. Sie meinen, Hartley's blaues CP sei vielleicht nur unreines Alcachlorophyll, das gelbe CP aber, characterisirt durch den Streif im Roth (im Alcohol bei 645 $\mu\mu$), sei ein zweiter grüner Farbstoff, der im Blatt präexistire, gemischt mit Xanthophyllen. Den neuen Farbstoff mit dem Band bei 645 nennt Marchlewski[1]) Allochlorophyll.

24. Umfangreiche Untersuchungen führt im Anfang der neunziger Jahre Monteverde aus. Das Resultat seiner Arbeiten [217] ist folgendes: der Blattextract enthält zwei grüne und zwei gelbe Farbstoffe. Letztere lassen sich nach der Methode von Fremy durch Fällung mit Baryt, Extraction des Niederschlages durch Alcohol erhalten und durch Schütteln mit Petroläther trennen. Dabei geht der eine, Carotin, zum Aether, der andere, Xanthophyll, zum Alcohol; die Spectren beider zeigen zwei Bänder im Blau und Endabsorption, wobei die Bänder des Carotin mehr nach Roth hin liegen. — Die grünen Farbstoffe werden als amorphes und krystallisirendes CP unterschieden; der Gehalt der Pflanzen an beiden ist sehr verschieden, und je nachdem verläuft die Reaction von Kraus — Schütteln mit Benzin — verschieden: ist wenig amorphes CP vorhanden, so färbt sich die obere Benzinschicht gelb, sie enthält Carotin und amorphes CP, die alcoholische untere enthält Xanthophyll und krystallisirendes CP. Ist dagegen viel amorphes vorhanden, so färbt dies die obere Schicht grün. — Das krystallisirende CP habe schon Borodin gehabt, es zeige alle bekannten 6 Bänder und Endabsorption, während dem amorphen CP Band V fehlt.

Bei Zusatz von wenig Salzsäure verwandeln sich beide Arten von CP in Chlorophyllan, die als „oberes“ und „unteres“ unterschieden werden, da das aus amorphen CP hervorgehende sich in der oberen Benzin- oder Petroläther-Schicht sammelt, das andere in der unteren Schicht; die Spectra sollen identisch sein. Durch mehr Salzsäure gehen sie in „oberes und unteres Phyllocyanin“ über; ersteres ist in Salzsäure unlöslich, letzteres löslich. — Schüttelt man

1) L. Marchlewski in Roscoe-Schorlemmer, Ausführl. Lehrbuch der Chemie, 8. Bd., Braunschweig bei Vieweg 1901, p. 854.

alcoholischen Blattextract mit starker Salzsäure und Aether oder Petroläther (nach Fremy), so erhält man im Aether ein Gemisch von Carotin und oberem Chlorophyllan (dies ist Fremy's Phylloxanthin), in der Säure ein Gemisch von „gebläutem Xanthophyll" und unterem Chlorophyllan (Fremy's Phyllocyanin). — Monteverde meint, von Hause aus sei in Pflanzen nur krystallisirendes CP vorhanden, erst durch die Behandlung mit Alcohol beim Extrahiren bilde sich amorphes und beim Kochen bleibe nur noch amorphes zurück.

In einer zweiten Abhandlung [218] bespricht Monteverde die Untersuchungen über Etiolin und verwandte Substanzen, und theilt eigene Resultate mit. Durch Alcohol extrahirt er etiolirte Blätter; der Auszug enthalte neben gelben Farbstoffen einen besonderen, das Protochlorophyll, characterisirt namentlich durch einen Absorptionsstreifen 632—622, einen schwächeren bei 576. Bei Zusatz von wenig Säure entsteht Protochorophyllan, characterisirt durch Streifen 622—610, 572—560. Bei Zusatz von Aetzkali zu Proto-CP entsteht ein neuer Stoff, der Bänder bei 603—590, 566—550 hat. — Wenn man nach Kraus die Etiolinlösung mit Petroläther schüttelt, gehen Xanthophyll und Proto-CP zum Alcohol, man kann sie durch Baryt trennen. Die alcoholische Lösung des Proto-CP ist strohgelb, zeigt schwache rothe Fluorescenz und ausser den genannten beiden Bändern noch eines bei 425—415, welches vorher durch die gelben Farbstoffe verdeckt war.

Sehr überraschend gegenüber diesen Angaben ist es, wenn Monteverde in einer 1902 erschienenen Abhandlung [219] sagt, Protochlorophyll sei nicht gelb, sondern intensiv grün mit rother Fluorescenz. Arbeiten von ihm aus der Zwischenzeit sind mir nicht bekannt.

Von Étard sind mehrere Arbeiten erschienen: in der ersten [74] bezweifelt er, dass Chlorophyllan eine einheitliche Substanz sei; es sei ihm immer gelungen, dieselbe durch Thierkohle zu entfärben. Später [75—78] wird genauer angegeben, sie sei ein krystallisirbarer Alcohol. Dann aber vertritt Étard die schon vielfach aufgetauchte Ansicht, dass es nicht ein CP, sondern verschiedene gebe. Er will aus verschiedenen Pflanzen solche Stoffe hergestellt haben, die sich durch chemische Zusammensetzung und das Absorptionsspectrum unterscheiden. Namentlich sollen solche Unterschiede beim ersten Absorptionsband vorkommen, welches sich in zwei oder drei Bänder spalten kann. Er unterscheidet Medicagophyll α, Medicagophyll β, Borragophyll, Loliophyll usw., je nach der Pflanze, aus welcher das CP gewonnen ist. Eine Pflanze soll verschiedene dieser CP-Arten enthalten.[1]) Étard beschreibt seine Darstellungsweise [78a]; er nennt den Farbstoff der lebenden Pflanzen Glaucophyll. Später wiederholt Étard die Angaben für andere Pflanzen.[2])

25. Man wird nicht behaupten können, dass die erwähnten Arbeiten aus dem letzten Jahrzehnt die Einsicht in das Wesen des CP erheblich ge-

1) Eine Kritik dieser Arbeiten durch Schunck und Marchlewski siehe Nr. 334.

2) A. Étard, Les chlorophylles et les chlorophylles de Fougères. Ann. de l'Institut Pasteur, **13**. p. 456—464 (1899).

fördert hätten. Es ist eine Fülle neuer Namen eingeführt, für Stoffe, von deren Zusammenstellung man so gut wie nichts weiss, die aber wahrscheinlich fast sämmtlich nur Gemische von allen möglichen Zersetzungsproducten sind; es ist nur Verwirrung, nicht Klarheit geschaffen. Einen wirklich erheblichen Fortschritt dagegen bedeuten die Arbeiten von zwei Männern, zu denen ich nun übergehe, E. Schunck und Marchlewski, die in Jahrzehnte langer Arbeit bemüht gewesen sind, wenigstens einige der genannten Stoffe rein darzustellen und ihre Umwandlungsproducte durch Säuren und Alcalien zu studiren, deren chemische Zusammensetzung festzulegen. Namentlich hat Schunck sich in dieser Richtung Verdienste erworben, erst später verbindet sich mit ihm Marchlewski, und die gemeinsamen Arbeiten führen dann zu höchst interessanten und wichtigen Beziehungen zwischen dem wichtigsten pflanzlichen Farbstoff, dem CP, und dem wichtigsten thierischen, dem Blutfarbstoff.

26. Die erste Arbeit Schunck's über das CP geht in das Jahr 1880 zurück [324]. Er untersucht hier den Blattextract aus Eucalyptusblättern und beobachtet die Umwandlung in das modificirte oder saure CP. Eine zweite Arbeit [325] bespricht in mehr populärer Weise die wahrscheinlichen Ursachen der Herbstfärbung. In einer dritten Abhandlung [326] wird das verschiedenartige Vorkommen von Pflanzenfarbstoffen besprochen. Schunck unterscheidet 1) Fälle, wo der Farbstoff fertig und frei in der Pflanze vorhanden ist, wie der Saffran; 2) Fälle, wo in der Pflanze farblose Chromogene vorliegen, welche sich durch Einwirkung von Sauerstoff und Alcalien in Farbstoff umwandeln, wie bei einigen Farbhölzern. Sie werden durch Säuren nicht verändert; 3) kommen in den Pflanzen Glucoside vor, die nicht durch Alcalien verändert werden, wohl aber durch Säuren und Fermente. Sie liefern dabei ein Glucosid und einen Farbstoff. Schunck meint, zu dieser letzteren Klasse gehöre auch das CP; ob es aber durch Säuren auch in Glucosid und Farbstoff zerfällt, könne man nicht feststellen, da man es nicht rein erhalten kann. Er trennt nun die in der Pflanze fertig vorhandenen Glucoside ab, behandelt den Rest mit Schwefelsäure, und erhält mit Wasser einen grünen Stoff, der ein Gemisch von Fremy's Phyllocyanin und Phylloxanthin sei, die Bänder des sauren CP zeige, während im Wasser ein Glucosid bleibt. Also sei CP entweder selbst ein Glucosid, oder in der Zelle stets mit einem solchen verbunden.

27. Nun [326] wendet sich Schunck zur genaueren Untersuchung des Phyllocyanins, und hier beginnt der für uns wesentlichste Theil seiner Arbeiten. Er stellt durch Kochen frischer Blätter mit Alcohol einen Extract her; beim Stehen setzt sich Fett und Wachs, durch CP gefärbt, nieder. Dabei treten auch kleine rothe Krystalle auf, die Hartsen zuerst beobachtet und als Chrysophyll bezeichnet hat, und die wahrscheinlich auch identisch mit dem Erythrophyll von Bougarel und dem krystallisirten Xanthophyll anderer seien. (Heute nennen wir den Körper Carotin.) Nach dem Filtriren wird ein Strom von HCl eingeleitet, es bildet sich ein dunkler Niederschlag, der Phyllo-

cyanin und Phylloxanthin enthält, die nach Fremy's Methode getrennt werden. Durch Lösen in kochendem Eisessig kann man das Phyllocyanin schliesslich rein krystallisirt erhalten. Dessen Eigenschaften werden nun genauer untersucht. Die ätherische Lösung ist grün, fluorescirt roth und zeigt die bekannten fünf Bänder des sauren CP. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Farbe blaugrün, das Spectrum verändert. Salpetersäure zersetzt den Stoff. Ebenso wird die Wirkung von Cl und Br auf die Lösung in Chloroform besprochen. — In Alcalien löst sich das Phyllocyanin, das Spectrum ist sehr ähnlich dem ursprünglichen; trotzdem hat eine chemische Aenderung stattgefunden, denn in Eisessig entsteht jetzt ein Körper mit ganz anderem Absorptionsspectrum. Durch Wirkung von starken Alcalien entsteht ein rothes Product, welches ein Absorptionsband im Grün zeigt. Die weitere Untersuchung dieses wichtigen Productes, des Phylloporphyrins, durch Schunck und Marchlewski werden wir nachher besprechen.

Das Phyllocyanin erweist sich als schwache Base; mit verschiedenen Metallen, wie Cu, Ag, Zn, Fe und organischen Säuren lassen sich Doppelsalze herstellen, welche characteristische Absorptionsspectra geben, die Schunck in weiteren Abhandlungen [327, 328] bespricht.

Auf verschiedene Arten, durch Einwirkung von Säuren oder Alcalien, gewinnt Schunck aus dem Phyllocyanin einen weiteren wichtigen Körper, das Phyllotaonin, von welchem bei der eingeschlagenen Bereitungsweise meist zuerst der Aethyl- oder Methyläther entsteht, aus denen dann die Substanz selbst krystallinisch dargestellt werden kann. Während das Spectrum seiner Lösung in Aether von dem des Phyllocyanins nicht verschieden ist, tritt durch Zusatz von Spuren einer Säure eine höchst characteristische Reaction ein, indem das erste und vierte Band sich in je zwei spalten.

28. Schunck wendet sich dann [330] der Untersuchung des zweiten nach Fremy's Methode erhaltenen Spaltungsproductes, des Phylloxanthins, zu. Es gelingt nicht, die Substanz ganz frei von fremdem Fett zu erhalten; sie ist amorph, dunkelgrün, beinahe schwarz, löslich in Aether, Chloroform, Benzol, mit braungrüner Farbe, rother Fluorescenz. Die Lösungen zeigen vier Bänder und Endabsorption, sehr ähnlich wie Phyllocyanin. Schunck untersucht dann wieder die Einwirkung von Säuren und Alcalien u. s. w., und spricht die Vermuthung aus, dass sich Phylloxanthin durch Salzsäure in Phyllocyanin umwandeln lasse, was Schunck und Marchlewski später bestätigt finden.

Soweit die Untersuchungen bisher besprochen worden sind, würde aus CP durch Säuren zuerst vielleicht das Chlorophyllan gebildet werden, falls dieser Körper existirt, aus ihm durch weitere Wirkung der Säure Phylloxanthin; vielleicht aber entsteht auch gleich Phylloxanthin. Dies wird weiter in Phyllocyanin umgewandelt, dieses durch Säuren oder Alcalien in Phyllotaonin.

In der letzten der genannten Abhandlungen [330] wendet sich Schunck auch zur Untersuchung der Einwirkung von Alcalien auf CP, über welche bis dahin namentlich die Beobachtungen von Hansen und Tschirch vorlagen. Dass

dabei neue Producte gebildet werden, war bis dahin theils bestritten, — so von Hansen, — theils behauptet worden; Hansen's Rein-CP und Tschirchs Chlorophyllinsäure waren dasselbe Product, welches auch wohl Alcali-CP oder kürzer Alcachlorophyll genannt wird. Schunck beschreibt eine Methode zur Darstellung der Substanz, die dunkelblaugrün ist, stark roth fluorescirt, und zeichnet das Absorptionsspectrum.

Wichtig ist die Untersuchung des Einflusses von Säuren auf Alcachlorophyll: es zeigt sich, dass dabei Phyllotaonin, resp. dessen Salze entstehen. In der folgenden Abhandlung [331] analysirt Schunck diese Körper, findet für Phyllotaonin: $C_{40}H_{40}N_6O_6$.

29. Nun verbindet sich Schunck mit Marchlewski. In der ersten Abhandlung [332] wird im Wesentlichen eine Uebersicht der bisherigen Resultate gegeben. Dabei wird noch einmal (siehe [330]) präcisirt, dass ihr Phyllocyanin nicht identisch mit dem von Fremy sei, der vielmehr eine Verbindung des ihrigen vor sich gehabt habe. Ebensowenig sei ihr Phylloxanthin das von Fremy: in dem Fremy'schen Präparat sei vorhanden gewesen: wahrscheinlich der gelbe Begleiter des grünen Farbstoffes des CP, zweitens Erythrophyll (wir würden heute sagen Carotin), drittens gelbe Farbstoffe, welche erst durch Einwirkung der Säure entstanden sind. Diese letzteren allein nennen sie Phylloxanthin. — Es wird dann eine provisorische Analyse des Phyllocyanins gegeben. Mit concentrirter Schwefelsäure oder Abdampfen mit Salzsäure entsteht daraus Phyllotaonin. Dessen Absorptionsspectrum in Aether ist fast gleich dem des Phyllocyanins, während in Eisessig ganz verschiedene Spectra auftreten. Für die Zersetzungsproducte des CP geben sie folgendes Schema:

CP → + NaOH: Alcachlorophyll → + HCl + Alcoh: Aethylphyllotaonin → + KOH Phyllotaonin ← + KOH
CP → + Schw. Säure: Chlorphyllan → + st. Säure: Phylloxanthin → + st. Säure: Phyllocyanin → + KOH

Die folgende Abhandlung [333, 335] giebt als Zusammensetzung für Alcachlorophyll: $C_{52}H_{57}N_7O_7$. Das Phyllotaonin, welches sowohl aus Alcachlorophyll wie aus Phyllocyanin entsteht, erscheint als ein besonders stabiles und wichtiges Product des CP. Die Bildung aus ersterem kann man sich durch Hydrolyse nach folgendem Schema denken:

$$\underset{\text{Alcachlorophyll}}{C_{52}H_{57}N_7O_7} + H_2O = \underset{\text{Phyllotaonin}}{C_{40}H_{40}N_6O_6} + C_{12}H_{19}NO_2$$

Sowohl durch kräftige Einwirkung von Alcalien auf Alcachlorophyll, wie auch aus Phyllotaonin erhalten sie einen Körper, der Phylloporphyrin genannt wird. Hoppe-Seyler hatte unter den Zersetzungsproducten seiner Dichromatinsäure einen so benannten rothen Körper erhalten, der nur zwei Absorptionsbänder zeigte. Das war wahrscheinlich eine saure Lösung ihres Phylloporphyrins. Dies giebt in Aether sieben Bänder, das Chlorhydrat aber drei, von welchen die beiden ersten mit Hoppes Bändern etwa übereinstimmen. — Tschirch hat unter dem Namen Phylloporphyrinsäure eine Substanz beschrieben, welche noch ein Band im Roth zeigt. Wahrscheinlich

ist dies unreines Phylloporphyrin, wobei als Verunreinigung später [203] Phyllorubin vermuthet wird. Die Verf. zeigen dann, dass Phylloxanthin durch Salzsäure in Phyllocyanin übergeführt werden kann.

Alle Versuche haben dem Verf. wahrscheinlich gemacht, dass es nur ein einziges CP giebt, das freilich noch unbekannt ist. Aber es haben sich eine Reihe Spaltungsproducte darstellen, zum Theil analysiren lassen. Durch Säuren entsteht erst Phylloxanthin, dann Phyllocyanin. Dies giebt unter Einwirkung von Alcalien Phyllotaonin, welches durch stärkere Wirkung von Alcalien bei höherer Temperatur Phylloporphyrin liefere. Bemerkenswerth sei bei dieser Reihe die wachsende Zahl der Absorptionsbanden und ihr Rücken nach Roth hin.

30. Nachdem in der nächsten Abhandlung [334] die Formel für Phyllotaonin durch eine Moleculargewichtsbestimmung bestätigt worden ist, machen sie eine ungemein wichtige Bemerkung: Die Spectra von Phylloporphyrin in verschiedenen Lösungsmitteln haben mit denen von Hämatoporphyrin eine so grosse Aehnlichkeit, dass die Körper kaum zu unterscheiden sind; in Hämatoporphyrin sind nur alle Banden eine Spur nach Roth verschoben. Auch die chemische Zusammensetzung, welche Nencki und Sieber[1]) für Hämatoporphyrin geben, ist äusserst verwandt:

Hämatoporphyrin: $C_{32}H_{34}N_4O_5$ oder $C_{16}H_{18}N_2O_3$
Phylloporphyrin: $(C_{16}H_{18}N_2O)x$

So sind der wichtigste thierische Farbstoff, der des Blutes, und der wichtigste pflanzliche Farbstoff, das CP, in enge Beziehung gesetzt, und beide sind wahrscheinlich Abkömmlinge des Pyrrols.

Ich gebe in Fig. 1 Absorptionsspectra beider Stoffe nach der nächsten Abhandlung von Schunck und Marchlewski [337], in welcher die Aehnlichkeiten und Unterschiede der Stoffe weiter ausgeführt werden. Eine Uebersicht der Resultate findet sich auch in [336].

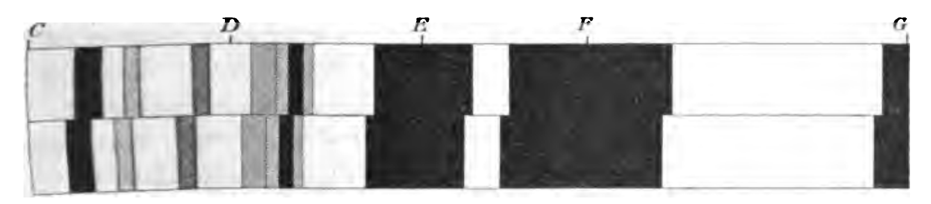


Fig. 1.

Nachdem E. Schunck [338] gefunden hat, — was eigentlich nicht hierher gehört, — dass die Faeces der Pflanzenfresser nicht CP, sondern Derivate, Phylloxanthin und ein neues, Scatocyanin benanntes Product enthalten, findet Marchlewski [202], dass bei der Umwandlung von Phyllocyanin in Phylloporphyrin als Zwischenproduct neben dem Phyllotaonin noch ein zweiter

1) M. Nencki und N. Sieber, Ueber das Hämotoporphyrin. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. **24**. p. 430—446 (1888).

Körper entsteht, der Phyllorubin genannt wird. Die ätherische Lösung ist roth und fluorescirt stark roth, die salzsaure Lösung ist grün; es werden Zeichnungen der Spectra gegeben.

31. Ich habe jetzt eine Reihe von Veröffentlichungen von Tschirch [397—400] zu erwähnen, welcher, wohl angeregt durch die Entdeckung der Beziehung zwischen CP und Blut, nach vielen Jahren die CP-Frage wieder aufnimmt; diesmal auf photographischem Wege mit Hülfe eines Quarzspectrographen. Soweit der Inhalt den grünen Farbstoff betrifft, ist die Hauptsache, dass Tschirch in seiner Phyllocyaninsäure ein bisher in der Endabsorption nicht beobachtetes Band bei 420—405, resp. bei stärkerer Concentration 425—398 findet, während Ultraviolett durchgelassen werde. Dies Band sei das stärkste und stabilste des ganzen Spectrums. An ganz derselben Stelle haben Soret,[1]) Gamgee[2]) u. A. ein starkes Blutband gefunden, so dass dadurch die Verwandtschaft zwischen Blutfarbstoff und CP gestützt wird. Auch er meint, der gemeinsame Kern sei Pyrrol. Ferner zeigt seine Phyllopurpurinsäure (Phylloporphyrin Schunck) ein Band bei H—K, Maximum bei 397, das Hämatoporphyrin ein Band H—K, Maximum bei 393. — Für seine Phyllocyaninsäure giebt er $C_{24}H_{28}N_2O_4$; wahrscheinlich sei der grüne Farbstoff des CP eine Verbindung dieser Säure mit einem farblosen Stoff.

Auch C. A. Schunck [339] untersucht nun mit einem Spectrographen. In CP findet er ein Band bei h [410 $\mu\mu$]. Das gewöhnlich mit IV bezeichnete Band werde desto schwächer, je reiner das CP sei. Phylloxanthin habe im Violett zwei Bänder, Phyllocyanin eins zwischen h und K in allen Lösungsmitteln; die Metalldoppelsalze dagegen zeigen manchmal an derselben Stelle zwei Bänder. Alcachlorophyll und Phyllotaonin geben ein Band in der Gegend von Kβ [4045]. Phylloporphyrin giebt zwei Bänder, eins bei Kβ, das zweite weiter nach Violett. Hämatoporphyrin zeige an derselben Stelle nur ein Band. Schunck giebt Photographien der Spectra, hat sie aber leider nicht ausgemessen.

32. Dann liefern Marchlewski und C. A. Schunck [204] eine Abhandlung, in welcher sie auf Grund der Untersuchung von Hartley die Existenz eines zweiten grünen Farbstoffes in den Blättern annehmen.

Das lebende Blatt zeige in dünner Schicht nur ein Band im Roth, 697 bis 670, mit Schatten bis 650, und Schatten bei F; in dickerer Schicht erscheine noch ein Schatten bei D und Absorption von b an. Im alcoholischen Extract treten vier Bänder zwischen B und F, drei im Blau und Violett auf. Die drei ersten Bänder sind immer im gleichen Intensitätsverhältniss, das vierte bei E ist sehr variabel, vielleicht rühre es schon von einem Derivat her. — Diese Banden bleiben auch bestehen, wenn man die gelben Farbstoffe abscheidet.

---

1) J. L. Soret, Arch. des sc. phys. et nat. (2) **61.** p. 322—359 (1878); ibid. (3) **10.** p. 429 — 494 (1883).

2) A. Gamgee, Arch. sc. phys. et nat. (3) **34.** p. 585—588 (1895).

Hartley hat nun mit Barythydrat in Kälte gefällt und dadurch sein „blaues CP“ erhalten. Sie meinen, er habe auf diese Weise ein Zersetzungsproduct bekommen, welches dem Alcachlorophyll ähnlicher sei, als dem CP. Das gehe auch aus der Behandlung mit Salzsäure hervor: dabei liefere CP erst Phylloxanthin, dann Phyllocyanin; Hartley's blaues CP aber liefere einen Stoff, der die sechs Bänder von Phyllotaonin zeige, statt der fünf Bänder von Phyllocyanin; Alcachlorophyll liefert mit Salzsäure Phyllotaonin. — Wenn man die erste Fällung mit Barythydrat, das blaue CP, abfiltrirt hat, so behält man eine gelbgrüne Lösung, die ich Lösung 1 nennen will.

Lässt man sie mit Barythydrat noch länger stehen, so tritt eine zweite Fällung ein, die Lösung, welche 2 genannt werden möge, bleibt gelb; zeigt im langwelligen Theil kein Band, nur vier solche im Blau und Ultraviolett, welche von Xanthophyllen herrühren. Die Lösung 1 dagegen zeigt noch ein Band im Roth, bei 6450, während das CP-Band bei 6655 liegt. Dieses Band 645 characterisire einen neuen Stoff, der mit den Xanthophyllen zusammen Hartley's „gelbes CP“ gebildet habe. Man kann auch aus Lösung 1 durch Schwefelkohlenstoff die Xanthophylle entfernen, dann behält man eine Lösung, die roth fluorescirt und nur das eine Band im Roth zeigt. Dass dieser Stoff von CP verschieden sei, zeige die Behandlung mit Salzsäure, die hier nicht Phylloxanthin und Phyllocyanin hervorbringe. — Sie meinen nun, der neue Stoff, welcher characterisirt sei durch grüne Farbe in Alcohol, rothe Fluorescenz, das eine Band im Roth, sei nicht erst durch Barythydrat gebildet, sondern präexistire im Blatt neben CP und den Xanthophyllen. Das könne man wahrscheinlich machen, indem man Blattextract nach der Methode von Sorby [355] mit Schwefelkohlenstoff schüttelt. Dies zieht zuerst CP, dann die Xanthophylle aus; bei einer zweiten fractionirten Schüttelung aber erhält man neben dem schwachen CP-Band das neue Band des gelben CP, wenn auch etwas verschoben wegen des anderen Lösungsmittels. Dampft man aber ab und löst in Alcohol, so erhält man das Band, wenn auch sehr schwach, an der richtigen Stelle. Dass es im rohen Extract nicht sichtbar sei, liege an der geringen Intensität in verdünnten Lösungen; in concentrirten werde es von den CP-Bändern verdeckt. Marchlewski[1]) nennt den Stoff Allochlorophyll.

Um möglichst reines CP darzustellen, frei vom gelben und dem neuen grünen Farbstoff, behandeln die Autoren alcoholische Lösung von Ficus-Blättern mit CS_2, welches CP und Theile der anderen Farbstoffe aufnimmt. Dies wird wieder mit Alcohol behandelt, der CS_2 behält schliesslich das reine CP. Dampft man ihn ein und löst in Alcohol, so erhält man das normale CP-Spectrum mit sechs Bändern, meist freilich mit Andeutung des Bandes IV bei E als siebentem.

---

1) L. Marchlewski in Roscoe-Schorlemmer, Ausführl. Lehrbuch der Chemie, 8. Bd. Braunschweig 1901 bei Vieweg. Siehe p. 854.

33. Endlich folgt noch eine Bemerkung über die Beziehung von CP zum Blutfarbstoff: Arnold[1]) hatte gefunden, dass eine Lösung des Sulfat von Hämatoporphyrinanhydrid in Alcohol-Chloroform sich mit Brom erst violett, dann grün färbt und dann vier Bänder zeigt. Sie stellen Bromophylloporphyrin her, dessen Spectrum sehr ähnlich ist, wenn auch nicht identisch; namentlich hat der zweite Stoff noch ein Band im Roth, etwa 720—700 nach der Zeichnung.

Es sind noch einige Publicationen über diese Beziehung zu erwähnen: Nencki [233] bespricht dieselben. Dann theilen Nencki und Zaleski [234] Folgendes mit: Phylloporphyrin sei $C_{16}H_{18}ON_2$, Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}O_3N_2$. Sie stellen nun einen Körper $C_{16}H_{18}O_2N_2$ her, den sie Mesoporphyrin nennen; er hat dasselbe Absorptionsspectrum wie Hämatoporphyrin, seine Fluorescenz ist etwas mehr violett. Daraus lässt sich Hämopyrrol, $C_8H_{13}N$, darstellen, welches an Luft in Urobilin übergeht. — Nencki und Marchlewski [235] stellen auch aus Phyllocyanin Hämopyrrol und Urobilin dar. Endlich stellt Marchlewski [206] alle verwandtschaftlichen Beziehungen beider Farbstoffe zusammen.[2]) — Weiteres über diese Verwandtschaft siehe bei den Blutfarbstoffen.

Kohl [160] wiederholt und bestätigt die Versuche von Marchlewski und C. A. Schunck über die Anwesenheit des neuen grünen Farbstoffes. Er schlägt vor, das alte eigentliche CP als α-Chlorophyll zu bezeichnen, den neuen Farbstoff als β-Chlorophyll.

34. Damit sind die von E. Schunck begonnenen Versuche zur Aufklärung des Wesens des grünen Farbstoffes in ihren Resultaten bis in die jetzige Zeit verfolgt. Sie haben unsere Kenntniss ausserordentlich vermehrt, aber zu einer sicheren Reindarstellung oder gar zu einer chemischen Analyse des CP noch nicht geführt.

Schunck's Arbeiten begannen etwa um das Jahr 1890; ich habe zur Geschichte des CP noch nachzutragen, was von anderen Seiten in dieser Zeit gemacht worden ist. Es ist nicht viel, ich kann mich kurz fassen.

Bode [22] untersucht in einer Dissertation die CP-Derivate durch Säuren und Alcalien. Er geht dabei aus von Chlorophyllan, welches er nach der etwas modificirten Methode von Hoppe-Seyler herstellt. Es zeige acht Absorptionsbänder. Dann behandelt er die Lösung erstens mit Schwefelsäure, zweitens mit Kalilauge. Er findet, dass in beiden Fällen die gleiche Spaltung eintrete in einen grünen Bestandtheil, welcher die ersten fünf Bänder des Chlorophyllans zeigt, und in einen gelben, der die drei letzten Bänder enthält. Die ersten fünf Bänder werden nun als CP-Bänder bezeichnet. Auch Etiolin soll sich in genau dieselben beiden Bestandtheile durch Kalilauge spalten lassen. Es gebe also nur CP, characterisirt durch die fünf ersten Bänder des Chlorophyllans, und Xanthophyll oder Carotin, characterisirt durch die drei letzten. Phyllo-

1) V. Arnold, Centrbl. f. medic. Wiss. 37. p. 465—468 (1899).
2) Vergl. auch 206a, 206b, 206d, 206e.

cyanin und Phylloxanthin von Schunck und Marchlewski existirten nicht, seien aus der Liste der CP-Derivate zu streichen; Phyllocyanin sei nur Schwefelsäure-CP, Phylloxanthin im Wesentlichen Chlorophyllan. Nur Phylloporphyrin lässt er gelten. — Bald darauf beschreibt Bode [23] eine Methode, um angeblich reines CP zu erhalten, welche aber auf Fällung durch Barythydrat beruht.

Gegen diese Arbeiten tritt nun Marchlewski auf [196], welcher dagegen protestirt, dass man das Gemisch Chlorophyllan mit seinen fünf ersten Bändern für CP erkläre. CP habe nur drei, höchstens vier Bänder, das vierte aber komme wahrscheinlich schon von Zersetzungsproducten durch Säure. Es entwickelt sich eine weitere Polemik: Bode [24, 25], Marchlewski [197].

Nun greift auch Kohl [158] in den Streit ein. Er zieht aus seinen Versuchen den Schluss, Schunck's Phyllocyanin sei Salzsäure-CP, Phyllotaonin sei ein Na-Salz des CP, Phylloxanthin existire nicht. — Auch hieraus entwickelt sich eine Polemik: Marchlewski [198, 199], Kohl [195], Marchlewski [200, 202]. Das wesentlichste Resultat ist, dass Marchlewski nun entschieden das Chlorophyllan streicht, es sei nur unreines Phylloxanthin. Dies zeige vier Bänder, Chlorophyllan noch ein fünftes, welches aber von beigemischtem Phyllocyanin herrühre. — Ich habe den Eindruck, dass das Recht hier völlig auf Seiten Marchlewski's ist.

35. Es war vorhin (§ 23) die Arbeit von Hartley [125] und deren Besprechung durch Schunck und Marchlewski [204] erwähnt (§ 32). Diese Kritik giebt die Veranlassung, dass Hartley [125a] sich von neuem mit CP beschäftigt. Er will nachweisen, dass sein „blaues CP" wirklich CP sei, kein Zersetzungsproduct, und sagt, da Schunck und Marchlewski als Kriterium für CP angeben, es müsse mit Säuren in Phylloxanthin und Phyllocyanin, oder wenigstens in letzteres verwandelt werden, wolle er seinen Körper mit Salzsäure behandeln. — Er zieht nun aus Blättern von wildem Wein mit Alcohol die Farbstoffe aus; eine Hälfte des Extractes wird, wie früher, mit Baryumhydroxyd gefällt, die Fällung mit Salzsäure behandelt. Die andere Hälfte wird mit Wasser behandelt, dann mit Benzol der grüne Farbstoff ausgezogen, eingeengt und mit Salzsäure behandelt. Beide Producte zeigen fast dasselbe Spectrum, nämlich zwei Bänder, etwa 700—650 und 585—575, das erste stärker.

Da dies nun nicht das Spectrum von Phyllocyanin ist, scheint mir der Schluss nothwendig, dass Hartley von einem anderen Stoffe, als von CP, ausgegangen ist, dass also sein „blaues CP" kein CP ist.

Auch Marchlewski [206d] bespricht diese Arbeit, sagt, er verstehe sie nicht, und bleibt dabei, dass Hartley's „blaues CP" schon ein Zersetzungsproduct sei.

36. Einige Arbeiten von Tswett sind mir nur aus kurzen Notizen bekannt, so dass ich sie nicht beurtheilen kann. In der ersten derselben [401] theilt er mit, dass bei Behandlung des Cytoplasma der lebenden Pflanzen mit

Resorcinlösung sich grüne Tröpfchen ausscheiden. Den Farbstoff nennt er Chloroglobin; es sei eine Verbindung von CP, Carotin und einer farblosen Substanz, die er zum Andenken an Pringsheim Hypochlorin nennt. — Dann [402] scheint Tswett lauter neue Namen einführen zu wollen: Er theilt die im CP, — so nennt er die Gesammtheit der Farbstoffe, welche die grüne Farbe bedingen, — vorkommenden Farbstoffe in zwei Gruppen: Die nicht fluorescirenden Xanthophylline (Carotin, Erythrophyll, Xanthophyll Kraus u. s. w.), und in die fluorescirenden Chlorophylline. Deren gebe es zwei, a und b. Das Band I sei ein Doppelband, die linke Hälfte gehöre zu a, die rechte zu b, letzteres habe auch ein Band zwischen F und G, welches bei a fehle. — In einer anderen Arbeit [403] spricht er von blauem Chlorophyllin. — Derivate nennt er Metachlorophylline.

37. Zieht man aus all den hier besprochenen Arbeiten das Endresultat, so scheint sich zu ergeben, dass der Farbstoff der grünen Pflanzentheile, wie er durch Alcohol extrahirt werden kann, — man bezeichnet ihn zweckmässig als Rohchlorophyll, — folgende zu trennende Bestandtheile in wahrscheinlich variablen Mengen enthält: Chlorophyll und Allochlorophyll oder α-CP und β-CP, α-Xanthophyll, β-Xanthophyll, Carotin. Durch Säuren und Alcalien werden die Farbstoffe, namentlich das CP, verändert; es entsteht durch Säuren Phylloxanthin, dann Phyllocyanin, durch Alcalien Alcachlorophyll, dann Phyllotaonin. Durch Alcalien wird aus Phyllocyanin gebildet Phylloporphyrin, wobei als Zwischenproducte erst Phyllotaonin und Phyllorubin entstehen. Aus Phyllotaonin wird durch Alcalien ebenfalls Phylloporphyrin gebildet. — Alle übrigen Stoffe, welche Namen erhalten haben, sind entweder mit den genannten identisch oder sind unreine Producte, Gemische.

Alphabetische Uebersicht der Chlorophyllspectra.[1])

38. Es möge nun eine abphabetische Zusammenstellung aller der Stoffe folgen, die hier als Spaltungsproducte oder Derivate der grünen Farbstoffe genannt worden sind, mit einer Angabe der Absorptionsspectra der wahrscheinlich einheitlichen Körper. An die Spitze der Liste soll indessen CP gesetzt werden.

Chlorophyll. Darunter wird das Verschiedenste verstanden, nämlich: 1. der Farbstoffcomplex im grünen lebenden Blatt; 2. der Farbstoffcomplex des Blattextractes; 3. der unbekannte grüne Farbstoff der Blätter. Wahrscheinlich existieren deren zwei, Chlorophyll und Allochlorophyll nach Marchlewski, α-CP und β-CP nach Kohl [160]; 4. verschiedene Zersetzungsproducte, wie Alcachlorophyll, Chlorophyllan u. s. w. Daneben unterscheidet Sorby gelbes, blaues und gewöhnliches CP, Hansen gelbes und grünes CP, Hartley

1) Eine Darstellung der Chlorophyllforschung durch L. Marchlewski findet sich in: Roscoe-Schorlemmer's ausführliches Lehrbuch der Chemie, Bd. 8, Braunschweig bei Vieweg 1901, p. 839—913. — Leider ist mir diese Arbeit erst nach Abschluss meiner Niederschrift bekannt geworden.

gelbes und blaues CP, Monteverde amorphes und krystallisirtes CP. Dann hat man modificirtes oder saures CP nach Stokes. Endlich ist vielfach krystallisirtes CP beschrieben. MacMunn [191] findet in der Leber wirbelloser Thiere einen Farbstoff, der von CP nicht zu unterscheiden sei; er nennt ihn Enterochlorophyll. (Siehe Kapitel III.)

1. Das Spectrum des lebenden Blattes ist sehr oft untersucht und verschieden beschrieben. Von den Einen wird behauptet, es sei gleich dem Spectrum des Extractes. Stokes [365], Sachs [292], Simmler [343], Schönn [315], Askenasy [8], Gerland und Rauwenhoff [102], Kraus [163], Timiriazeff [376], Reinke [269], Tschirch [394], Wegscheider [412], Monteverde [217] finden im Wesentlichen dies Resultat, wenn sie auch theils kleine Unterschiede in der Lage der einzelnen Bänder, wie sie auch in verschiedenen Lösungsmitteln vorkommen, theils Unterschiede in der Intensität der Bänder constatiren; die Einzelheiten müssen in den Originalen nachgesehen werden.

Andererseits findet Hagenbach [113] nur Band I und Absorption von Grünblau an, Lommel [183] findet ebensowenig die Streifen II bis IV; Marchlewski und Schunck [204] sehen auch nur das erste Band mit Schatten. Hartley [125] sieht nur zwei Bänder im Roth und Absorption von b an. Diese Unterschiede werden wohl von der verschiedenen Beschaffenheit der benutzten Blätter herrühren, es kann nicht zweifelhaft sein, dass wir im Wesentlichen das Spectrum des Extractes haben müssen.

Auch über die Frage, ob das Blatt roth fluorescire, wie der Extract, liegen entgegengesetzte Aeusserungen vor. Hagenbach [113] und Lommel leugnen die Fluorescenz, ebenso später Reinke [267] und Wollheim [426]. Simmler [343] dagegen behauptet, Fluorescenz gesehen zu haben, auch Hagenbach [115] und Reinke [269] ziehen ihren Widerspruch zurück, und jetzt ist die Fluorescenz wohl allgemein zugegeben.

2. Das Spectrum des CP-Extractes scheint etwas verschieden auszufallen, je nach der Herstellung, z. B. je nachdem, ob man die Blätter direct mit Alcohol oder Aether-Alcohol extrahirt, oder ob man sie nach dem Vorschlage von Stokes erst mit Wasser kocht; dadurch scheint Säure aus dem Blatt entfernt zu werden. Auch verhalten sich verschiedene Pflanzen wohl nach ihrem Säuregehalt etwas abweichend. (Siehe Russell und Lapraik [290].) Ich gebe im Folgenden einige der zahlreichen Messungen:

	1	2	3	4	5	6
Ia Ib	} 696—656	680—630	680—630	683—638	690—646	—
II	628—601	625—597	615—595	619—598	628—608	—
III	584—560	589—565	575—560	575—558	584—576	—
IV	545—527	543—530	543—530	546—530	540—535	—
V	519—492	497 →	507 →	520 →	504 →	486—464
VI	486—454	—	—	—	—	445—426
VII	440—393	—	—	—	—	422 →

	7	8	9	10	11
Ia	700—670	680—640	695—656	680—636	690—640
Ib	660—645				
II	622—597	630—600	623—607	627 - 600	615 - 600
III	570—560	590—570	570—558	593—566	580 - 556
IV	545—532	545—528	541—530	551—532	550—530
V	517—497	510 →	515 →	486—467	495—480
VI	480 →	—	—	451—438	460—450
VII	—	—	—	—	430 →

Diese Liste liesse sich noch erheblich vermehren: 1. ist von Hagenbach [113]; 2. und 3. von Hansen [123] für Gras ohne und mit Wasserbehandlung; 4. stammt von Wegscheider [412]; 5. von Kraus [163]; 6. ebenso bei starker Verdünnung, wobei die kurzwelligen Banden zum Vorschein kommen; 7. ist von Gerland und Rauwenhoff [102]; 8. von Russell und Lapraik [290]; 9. von Hartley [125]; 10. von MacMunn [191]; 11. von Kohl [160]. Das Zeichen → bedeutet Endabsorption. Die Zahlen sind zum grossen Theil von mir aus den Zeichnungen abgelesen. Gerland und Rauwenhoff sehen das erste Band doppelt; das ist auch von andern, wiewohl selten, bemerkt, wird aber meist als ein Beweis dafür aufgefasst, dass bereits eine Zersetzung eingetreten ist. Die Spaltung des ersten Bandes ist characteristisch für Alcachlorophyll. Recht characteristisch für die Bedeutung der vorliegenden Messungen auf dem Gebiet der Pflanzenfarbstoffe ist Folgendes: Wenn man die hier gegebenen 11 Messungen für den Chlorophyllextract, welche zu den besseren oder besten ihrer Art gehören, vereinigt, so bleiben vom ganzen Spectrum zwischen 7000 und 4000, nur die Stellen 595—593, 556—552, 527—520 übrig, an welchen niemand Absorption findet. Andererseits sind die Theile des Spectrums ebenso gering, wo nicht wenigstens einer Durchlässigkeit findet, es sind die Stellen 660—658, 615—608, 544—537.

Es wäre aber leicht, durch Hinzunahme weiterer publicirter Spectra auch diese Stellen zum Verschwinden zu bringen, also aus den vorliegenden Messungen ebensowohl zu schliessen, alles Licht werde absorbirt, als gar nichts werde absorbirt.

Nach Becquerel[1]) absorbirt CP im Ultraroth nichts. Nichols[2]) findet das Gleiche. Dagegen theilen Nichols und Merritt[3]) mit, Coblentz habe bei alcoholischer Lösung ein schwaches Band bei 740 und langsam wachsende Absorption von 950 an gefunden.

Das Fluorescenzlicht giebt ein Spectrum von 680—620 [113].

3. Da das reine CP noch nicht dargestellt ist, kann man sein Absorptionsspectrum natürlich nicht angeben, sondern nur vermuthen. Nach den Annahmen

1) H. Becquerel, Ann. chim. et phys. (5) **30**. p. 5—68 (1883).
2) E. F. Nichols, Physic. Review **1**. p. 1—18 (1893).
3) E. L. Nichols und E. Merritt, Physic. Review **19**. p. 18—36 (1904).

von **Marchlewski** und den beiden **Schunck** würde α-CP characterisirt sein durch die drei Bänder I, II, III des Extractes (Band IV gehört wahrscheinlich nicht dazu), ferner durch drei Bänder bei kürzeren Wellenlängen (C. A. **Schunck** [339, 340]), für welche Zahlen aber leider nicht gegeben sind. Allochlorophyll oder β-CP soll characterisirt sein durch ein Band bei 6450.

4. Ueber **Sorby**'s drei Arten von CP ist zu wenig bekannt. **Hansen**'s grünes CP ist wohl unreines Alcachlorophyll, sein gelbes CP ein Gemisch von Xanthophyllen und Carotin. **Hartley** giebt für blaues CP in Alcohol an: 719—678 stark, 669—637 schwächer, 589—570 sehr schwach; bei weiterer Verdünnung kommen noch zum Vorschein: 440—398, 256—231. Wahrscheinlich handelt es sich um unreines Alcachlorophyll. Für gelbes CP in Alcohol: 660 sehr schwach, 518—467 stark, unscharf, 440—407 stark; ferner Absorption im Ultraviolett, die mit steigender Verdünnung immer mehr nach kurzen Wellen zurückweicht; in Benzin: 694—660, 530—378; in Aether: 694—670, 440—398. Ueber **Monteverde**'s Producte ist mir nichts bekannt.

Acide phyllique, Bougarel [36].

Acidoxanthin, Kraus [166] durch Wirkung von Säure auf CP entstehender gelblicher Farbstoff, zweifellos gleich Phylloxanthin.

Alcachlorophyll. Das Spectrum ist nach **Hansen** [123], welcher den Körper grünes Chlorophyll nennt:

	In Aether-Alcohol		In Alcohol		In Benzol	In Chloroform
	concentrirt	verdünnt	concentrirt	verdünnt		
I	692—627	680—627	712—627	712—692 677—652	715—650 650—627	715—647 647—627
II	627—597	610—597	610—600	607—597	617—607	617—607
III	587—565	587—572	589—579	589—579	589—571	589—571
III1	557—550	—	555—542	555—542	554—546	554—544
IV	540—527	542—530	535—527	535—527	537—530	537—530
V	507—487	507—487	—	—	518—497	518—497
Endabs.	470	470	497	497	465	465

	Nach Tschirch [394]		Nach Bode [22]	Nach Wegscheider [412]	Nach Kohl [158]
	in Alcohol	Baryumsalz			
Ic	670—660	660—650	685—640	671—619	655—620
Ia	635—620	640—630	620—595	615—582	605—589
II	605—580	605—580	575—560	568—546	565—555
III	560—550	560—550	545—530	541—508	530—515
IV	535—520	535—520	515—495	—	—
Endabs.	500 →	500 →	—	504 →	500 →

Borragophyll, nach **Etard** [97] eine besondere Art CP.

Chlorin, Dippel [61] dürfte, da es aus alcalischer Lösung erhalten ist,

ein Gemisch von Alca-CP und gelben Farbstoffen enthalten. Das **Spectrum** soll sein: Banden I bis IV des CP, dann 515—490, 475—465, **436—426**, 415—>. Dies unterscheidet sich kaum von CP-Extract.

Chloroglobin, Tswett [402] ?

Chlorophor, Böhm [27] vielleicht unreines Carotin (Etiolin).

Chlorophyle, Pelletier et Caventou [242].

Chlorophyllan, Hoppe-Seyler [145, 146], nach **Marchlewski** unreines Phylloxanthin. Krystallinisch, in Lösung olivengrün, roth fluorescirend. Das Spectrum ist folgendes:

	1	2
I	680—640	685 - 646
II	620—590	620—595
III	570—560	572—560
IVa	550—530	545—530
IVb	513—490	517—495

1. ist nach der Messung von Tschirch [394], 2. nach Bode [22]. Characteristisch für Chlorophyllan ist das Band IVb. Das Chlorophyllan bildet sich durch Einwirkung von Säure, auch der im Blatt selbst befindlichen. Daher sind viele der CP-Extracte bereits mit Chlorophyllan verunreinigt. Auch das „modificirte CP“ von Stokes ist ein solches Product. Es ist sehr oft, meist noch vermischt mit gelben Farbstoffen, unter anderen Namen angeführt worden, so als α-Hypochlorin von Pringsheim [258], als krystallisirtes CP von Borodin [32], Gautier [100], Rogalski [283].

Chlorophyllansäure, Hoppe [146]. Wenn man Chlorophyllan mit alcoholischem Kali kocht, soll chlorophyllansaures Kali fallen, aus welchem die freie Säure gewonnen werden kann. Die Alcalisalze sollen zwei Bänder zeigen: B—C und zwischen E und F. Es ist jedenfalls ein unreines Product, wahrscheinlich dem Phyllocyanin nahestehend.

Chlorophylleïn, Timiriazeff [379, 381]. Es soll beim Stehen aus Chlorophyllin entstehen, wie Chlorophyllan aus CP.

Chlorophyllin, Timiriazeff [375]. Der grüne Farbstoff, das hypothetische CP, sei eine Ammoniakverbindung von Chlorophyllin.

Tswett will Chlorophyllin a und b unterscheiden; zu b soll die kurzwellige Hälfte des Bandes I gehören und ein Band zwischen F und G.

Chlorophyllinsäure, Tschirch [394] soll den alcalischen CP-Lösungen zu Grunde liegen, welche ein Alcalisalz dieser Säure enthalten. Es ist also Alcachlorophyll, und das Spectrum unter diesem Namen angegeben.

Chromogen nach Hope [144].

Chromule, Macaire-Prinsep [187].

Chlorophyllsäure, Liebermann [180] sei der säuernde Bestandtheil des grünen Farbstoffs; zu ihm gehöre Band I. Ist wohl Phylloxanthin [394].

Dichromatinsäure, Hoppe-Seyler [145, 146] entsteht durch Behand-

lung von Chlorophyllan mit Kalilauge bei hoher Temperatur. Fluorescirt roth, zeigt folgendes Spectrum (von mir nach Hoppe's Angaben berechnet):

I 638—630, II 627—620, III 590—570, besonders dunkel 587—575, IV 555—537, V 532—526, VI 513—482.

Nach Schunck und Marchlewski ist es Phylloporphyrin.

Enterochlorophyll, MacMunn [191], siehe Chlorophyll und das Kapitel über thierische Farbstoffe.

Hypochlorin, Pringsheim [256, 254] bildet sich durch Einwirkung der Salzsäure auf das Blatt, soll manchmal farblos sein. Alle übrigen Autoren sind einig, dass es ein Säureproduct des CP sei, Schunck [330] sagt, es sei unreines Phylloxanthin, die andern, wie Tschirch [383], Meyer [208] u. s. w. meinen, es sei Chlorophyllan. Tschirch nennt die Substanz in diesem Sinne α-Hypochlorin, indem er den ursprünglichen Namen dem hypothetischen farblosen Stoff reservirt.

Tswett [402] nennt einen unbekannten hypothetischen Stoff ebenso.

Cyanophyll, Kraus [163], durch Benzin oder andere Substanzen der alcoholischen CP-Lösung entzogen. Ist blaugrün, fluorescirt sehr stark roth. Das Spectrum ist nach Kraus (von mir reducirt) I 680—638, II 618, III 580, IV 536, V 462—456—448, VI 439—432—427, VII 422. Cyanophyll ist CP-Extract, dem ein Theil der gelben Farbstoffe entzogen ist, aber es ist nicht reines CP.

Glaucophyll, Étard [78a] das CP in der lebenden Pflanze.

Leucophyll, Sachs [293]. Der Farbstoff etiolirter Blätter, also Gemisch von Carotin und Xanthophyllen.

Lipochlor, Pringsheim, siehe dazu Meyer [209].

Loliophyll, Étard [78], soll eine besondere Art CP sein, in welcher das rothe Band in drei zerfallen ist: 7085, 6815, 6545.

Medicagophyll, Étard [76, 77], soll besondere Art CP sein.

Melanophyll, Hartsen [127], aus Phyllocyanin Fremy gefällt, wohl gleich Fremy's Phyllocyaninsäure.

Metachlorophyllin, Tswett [404], Derivate von CP.

Phäochlorophyll, Sachsse [300, 302] nennt so Producte aus Phyllocyanin; es sind zweifellos Gemische aus Phyllocyanin und Phylloxanthin.

Phyllochromogen, Liebermann [180].

Phyllocyanin, Fremy [93, 94]. Fremy scheidet den mit Säure behandelten Extract in einen blaugrünen und gelben Bestandtheil. Ersterer wird Phyllocyanin genannt. Es ist also ein unreines Product der Säurewirkung auf CP, wie schon Stokes [368] angiebt, gelöst in Salzsäure, nach Schunck [330] eine Verbindung des eigentlichen Farbstoffes. Schunck und Marchlewski [326] fällen aus der Lösung durch viel Wasser den Stoff selbst und nennen diesen Phyllocyanin. Ihr Körper ist also nicht Phyllocyanin Fremy. Tschirch und andere dagegen haben immer den Körper von Fremy im Auge

Phyllocyanin Schunck ist krystallinisch, fluorescirt in Lösungen roth. Das Spectrum in Aether ist nach Schunck, Marchlewski [193] und Tschirch [394], bei letzterem für salzsaure Lösung:

I	705—638	695—642	680—640
II	626—605	620—600	620—600
III	590—558	572—559	590—565
IV	545—520	542—525	550—520
V	505—487	515—487	500

Nach Schunck und Marchlewski ist Phyllocyanin das Endproduct der Säurewirkung auf CP.

Tschirch [394] nennt diesen Körper α-Phyllocyanin, während β-Phyllocyanin durch Zusatz von Alcohol entstehen soll. Dabei wird das Spectrum: I 665—625, II 610—590, III 575—555, IV 530—510, V 500.

Endlich spricht Tschirch noch von γ-Phyllocyanin [394, p. 83], welches aus Alcachlorophyll und Salzsäure entsteht. Die salzsaure Lösung zeigt: I 690—640, II 620—600, III 590—570, IVa 550—520, IVb 510—490.

Phyllocyaninsäure, Fremy [94, 95]. Nach Fremy soll dies der eigentliche färbende Theil des Phyllocyanins sein, also das, was Schunck und Marchlewski Phyllocyanin nennen. Tschirch schliesst sich Fremy an; er giebt für die Lösung der Säure in Alcohol: I 680—640, II 620—595, III 570—560, IVa 550—530, IVb 515—490, V von 470 an.

Später findet Tschirch [400] noch ein Band bei 410.

Behandelt man diese braune Lösung mit Zinkstaub, so wird sie blau, zeigt dann das Spectrum: I 680—640, II 620—595, III 580—555, IV 540—520, V von 500 an.

Phylloporphyrin, Hoppe-Seyler [146]. Hoppe erhält diesen Stoff aus seiner Dichromatinsäure durch überschüssige Säure. Die Lösung sei purpurroth, fluorescire, zeige zwei Bänder: 613—602, 577—532. Er macht schon auf die Aehnlichkeit mit Hämatoporphyrin aufmerksam.

Sehr eingehend haben sich Schunck und Marchlewski mit diesem Körper beschäftigt [333, 335, 336, 337, 198]. Nach ihnen ist es saure Dichromatinsäure, oder diese neutrales Phylloporphyrin. Das Spectrum ist sehr verschieden in verschiedenen Lösungsmitteln.

In Aether zeigt sich nach Marchlewski [206b]: I 625—620, II 616—610, III 600—595, IV 581—573, V 570—566, VI 536—520, VII 506—478. Zum Vergleich sei Mesoporphyrin in Aether angegeben: I 626—622, II 618—611, III 601—596, IV 582—573, V 572—567, VI 537—522, VII 508—479. In Alcohol fehlt Band II und III, IV und V sind verschmolzen. Die Lösung in Salzsäure, das Phylloporphyrinchlorhydrat, zeigt drei Bänder, deren mittleres schwächer ist, etwa: I 602—589, II 576—567, III 555—533; das Spectrum von Mesoporphyrin in Salzsäure giebt ein identisches Spectrum, während das von Hämatoporphyrin in Salzsäure giebt: I 606—595, II 582—570, III 560—536. Das Zinksalz des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins geben etwa: 580—564,

539—519 und 585—568, 543—522. Die Bromderivate von Phylloporphyrin und Mesoporphyrin geben identische Spectra, während bei dem entsprechenden Salz von Hämatoporphyrin ein Band im Roth fehlt. Alle drei Porphyrine besitzen auch noch ein Band bei etwa 404 [206b]. Vergleiche Kap. II, § 76.

Phyllopurpurinsäure, Tschirch [391, 394], erhalten durch Kochen von Alcachlorophyll; ihr Spectrum ist [399]: Ia 660—645, Ib 630—618, II 590—568, III 550—530, IV 513—490, V 397.

Schunck und Marchlewski [336, 195] sagen, Phyllopurpurinsäure sei nichts anderes, als unreines Phylloporphyrin, und zwar verunreinigt durch Phyllorubin. Tschirch scheint das zuzugeben [400].

Phyllorubin, Marchlewski [203]. Entsteht beim Erhitzen von Phyllocyanin mit Alcalien. Salzsäurelösung grün, ätherische roth mit starker rother Fluorescenz; die Spectra sind, von mir nach der Zeichnung abgelesen:

670—641	695—647
620—602	620—605
572—556	590—582
524—518	582—575
	557—543
	515—483

Wollheim [426] nennt eine andere Substanz Phyllorubin; sie soll aus Phyllocyaninsäure entstehen, das Spectrum von Chlorophyllan ausser dessen letztem Band zeigen.

Phylloxantheïn, Fremy [93]. Er erhält den gelben Körper aus Phyllocyanin. Sachs [293] meint, es sei sein Leucophyll, d. h. ein Xanthophyll. Das ist kaum möglich, da es aus einem Säureproduct des CP stammt; es wird wohl unreines Phylloxanthin Schunck sein.

Phylloxanthin, Fremy [93, 94], gelbgrüner Farbstoff von Fremy aus salzsaurem CP-Extract neben dem blaugrünen Phyllocyanin abgeschieden. Es ist vielfach für Xanthophyll gehalten worden, den den grünen Farbstoff in der Pflanze stets begleitenden gelben. Aber namentlich Schunck und Marchlewski [330] heben hervor, dass das nicht richtig sei. Phylloxanthin Fremy ist ein Gemisch von Xanthophyllen, welche von der Säure nicht geändert sind, mit Carotin, endlich aber mit gelben Zersetzungsproducten des grünen Farbstoffes durch Säure. Nur letzteren Antheil bezeichnen sie als Phylloxanthin Schunck. Dies ist das erste Product der Säurewirkung auf das grüne CP, bei stärkerer Wirkung entsteht Phyllocyanin. Das Spectrum der Lösung in Aether ist nach ihnen: I 685—640, II 614—590, III 569—553, IV 542—513.

Tschirch spricht von α-Phylloxanthin, worunter er denselben Körper, aber verunreinigt, versteht. Das Spectrum sei: I 670—635, II 610—590, III 570—555, IV 548—530, von 515 an.

Tschirch [394, p. 83] spricht noch von einem β-Phylloxanthin, welches aus seinem γ-Phyllocyanin entsteht. Das Spectrum sei: Ic 700—685, Ia 670—640,

IIa 630—610, IIb 600—590, III 580—570, IV 560—540, von 520 an. Auch dies ist wohl ein Gemisch.

Phyllotaonin, Schunck [328, 332, 335]. Es kann sowohl durch Säuren aus Alcachlorophyll, wie durch Alcalien aus Phyllocyanin dargestellt werden. Es ist krystallisirt erhalten, ist löslich in Alcohol, Aether, Benzol u. s. w. Die Lösungen besitzen dieselbe Farbe und dasselbe Spectrum, wie die betreffende Lösung des Phyllocyanins. Spuren irgend einer Säure ändern aber das Spectrum, indem Band I und IV sich in je zwei spalten. Die angesäuerte ätherische Lösung zeigt [394]: Ia 725—705, Ib 695—660, II 623—605, IVa 543—534, IVb 528—521, V 507—485.

Nach C. A. Schunck ist noch ein Band bei $K\beta$ [4045] vorhanden.

Protochlorophyll, Monteverde [217, 219] soll der Hauptbestandtheil etiolirter Blätter sein. Es soll Roth bis 690 absorbiren, Bänder bei 632—622 und bei 576 haben, von welchen das erste characteristisch sei.

Protochlorophyllan, Monteverde [217] soll aus vorigem durch Säuren entstehen; es zeige 610—590, 572—560.

Protophyllin, Timiriazeff [379—381] soll durch Reduction des CP entstehen.

ZWEITER ABSCHNITT.

Gelbe und sonstige Farbstoffe der Blätter und Blüthen.

A. Geschichte der Forschung.

39. Ausser dem grünen Farbstoff befinden sich in den Blättern und Blüthen der Landpflanzen, theils neben ihm, theils auch allein, eine Reihe weiterer Farbstoffe, unter welchen gelbe diè wichtigste Rolle spielen. Einige Bemerkungen darüber sind schon bei dem CP gemacht, Weiteres muss ich nun hinzufügen, will mich aber möglichst kurz fassen.

Marquart [207] hat sie zuerst berücksichtigt; er meint, in sämmtlichen Blüthen seien nur zwei Farbstoffe, in den blauen, violetten und rothen das Anthocyan, in den gelben das Anthoxanthin, die beide aus CP entstehen. Nach Hope [144] dagegen enthalten die Blüthen zwei Stoffe, Chromogene, deren erster mit Säure roth wird, Erythrogen, der zweite mit Alcalien gelb, Xanthogen.

Die Darstellung eines gelben und rothen Farbstoffes gelang zuerst Berzelius: aus gelben Herbstblättern erhielt er [16] durch Ausziehen mit Alcohol und Abdampfen ein eigenthümliches gelbes Fett, welches er Xanthophyll nannte, aus Kirschen, Ribes nigrum und rothen Blättern einen rothen Farbstoff, Erythrophyll [17]. Dass ersterer durch Lichtwirkung aus CP entstehe, widerrief er bald [19].

Eine grosse Anzahl rother und gelber Farbstoffe, namentlich aus technisch benutzten Farbpflanzen, untersuchte Preisser [260]; er meint, in allen

Fällen sei in der Pflanze ein farbloser Stoff vorhanden, der erst durch Oxydation Farbstoff werde.

Den Farbstoff der Rübe, Daucus Carota, hatte zuerst Wackenroder[1]) dargestellt und Carotin genannt. Er wird auch als Daucin bezeichnet und hat sich in Modificationen als sehr weit verbreitet, nicht nur im Pflanzenreich, herausgestellt, so dass er wohl neben dem CP der wichtigste Farbstoff ist. Zeise [428] beschäftigte sich näher mit ihm, fand, dass es ein Kohlenwasserstoff C_5H_8 sei.

40. Die Arbeiten aus der nächsten Zeit habe ich schon bei CP erwähnt; Morot [220] untersucht frische und etiolirte Blätter, Herbstblätter und Blüthen: er meint, durch Zersetzung des CP könnten gelbe, blaue und schwarze Farbstoffe entstehen, deren er 5 unterscheidet und mit A bis E bezeichnet. Auch Filhol [80] behandelt weisse und gefärbte Blüthen mit Alcalien und Säuren, ohne nennenswerthes Resultat.

Fremy und Cloëz [92] finden in Blüthen: einen blauen Farbstoff, Cyanin, einen rothen, der durch Säuren aus dem blauen entsteht, zwei gelbe, von welchen der eine in Wasser unlöslich, das Xanthin, während der zweite in Wasser löslich ist, das Xantheïn.

Phipson [245, 246] stellt aus den Zweigen von Rhamnus frangula einen krystallisirbaren, goldgelben Farbstoff her, welchen schon früher Buchner[2]) aus der Wurzelrinde erhalten und Rhamnoxanthin genannt hatte. Er sei sehr ähnlich dem Xanthophyll aus Herbstblättern, beide färben sich mit Schwefelsäure erst grün, dann rothbraun.

Morren [224] sagt, es sei besonders ein rother Farbstoff, das Erythrophyll, vorhanden, welcher den Character einer Säure habe; die Alcalisalze desselben bilden den verbreitetsten blauen Farbstoff, das Anthocyan.

Filhol [81, 82] findet in den meisten Blumen eine Substanz, die in saurer Lösung farblos, in alcalischer gelb ist, das Xanthogen von Hope. Der Stoff sei dem Luteolin sehr ähnlich. Ferner findet er das Xanthin und Xantheïn von Fremy und Cloëz; ersteres hänge mit CP zusammen, färbe sich durch Schwefelsäure blau, lasse sich in einen gelben und einen blauen Stoff spalten, wie Fremy das für CP gethan habe. — Dann kommt in den rothen, rosa und blauen Blumen Cyanin vor, welches identisch sei mit dem von Glénard [105] in den blauen Trauben gefundenen Oenocyanin; vielleicht ist es identisch mit dem Erythrogen von Hope. In manchen rothen Blüthen, z. B. von Aloë, kommt ein anderer Farbstoff vor. In Crocus luteus findet er einen neuen gelben Farbstoff, der in Wasser löslich, nicht in Aether, sich dadurch von Xantheïn unterscheidet. Endlich findet er einen neuen rosa Farbstoff.

Husemann [147] beschäftigt sich wieder chemisch mit Carotin und

1) H. Wackenroder, Ueber das Oleum Radicis Dauci aethereum, das Carotin u. s. w., Geiger's Mag. f. Pharm. **33.** p. 144—172 (1831)*; Berzelius Jahresber. d. Chem. **12.** p. 277 (1832).

2) L. A. Buchner, Ueber einen neuen gelben Farbstoff in der Faulbaum-Wurzelrinde. J. f. pract. Chem. **59.** p. 343—345 (1853).

giebt eine andere Formel dafür, welche O enthält. Daneben findet er in der Rübe noch einen Hydrocarotin genannten Stoff, von welchem aber Froehde [96] nachweist, dass er Cholesterinhydrat sei. Husemann findet, dass Carotin sich mit Schwefelsäure purpurblau färbe.

Es folgt nun die wichtige Arbeit von Fremy [93], in welcher er das CP durch Salzsäure in das gelbe Phylloxanthin und das blaue Phyllocyanin spaltet, aus letzterem wieder das gelbe Phylloxantheïn erhält. Sachs [293] vermutet, dies sei sein Leucophyll.

Wigand [423] findet in den rothen Farbhölzern einen farblosen Stoff, den er Cyaneogen nennt, der erst durch Oxydation roth werde. Die rothe und blaue Farbe von Blättern und Stengeln gehe aus einem farblosen Gerbstoff hervor. Für die Blüthen schliesst er sich Marquart an. Wiesner [416] bestätigt die Gerbstofffarben, ebenso später Pick [248].

Dass Stokes [368] ohne weiteres Detail angiebt, CP bestehe aus zwei grünen und zwei gelben Farbstoffen, ist schon gesagt. — Auch die Behandlung des CP mit organischen Säuren durch Filhol [84, 85] und das Auftreten zweier gelber Farbstoffe ist schon erwähnt (p. 25); sie sollen keine Zersetzungsproducte, sondern von vorn herein neben dem grünen Farbstoff vorhanden sein und in einigen gelben Sprossen ohne CP vorkommen. Die im Frühjahr oder Herbst rothen Blätter seien nur an der Oberfläche durch Cyanin gefärbt.

41. Einen wichtigen Fortschritt für die Kenntniss der Verbreitung des Carotins liefert Thudichum [372]. Er führt den Namen Luteïn für einen gelben Farbstoff ein, der sich im Thierreich vielfach findet, z. B. im Ovarium der Säugethiere, im Blutserum, im Eigelb, in der Butter. Das Absorptionsspectrum in Alcohol und Aether zeigt 3 Banden, b $1/4$ G, b $3/4$ G, hinter G. Derselbe Farbstoff findet sich im Mais, in Orleansgelb, in gelben Rüben, Crocus und zahlreichen gelben Blüthen. Der Stoff ist krystallinisch zu erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in Alcohol, Aether, Chloroform usw.; Salzsäure macht ihn erst blau, dann gelb. — Der Farbstoff aus Gelbholz und Calceolaria zeigt nur einen Streif. Andere pflanzliche Farbstoffe, wie Rhamnin aus Gelbbeeren, Luteolin aus Wau, Quercitrin, Curcuma, Indischgelb und manche Blüthen geben nur continuirliche Absorption des Blau. — Durch diese Arbeit ist die ausserordentliche Verbreitung des Luteïns oder Carotins im Pflanzen- und Thierreich zuerst erkannt.

Einige Bemerkungen von Wiesner [419] über Anthocyan übergehe ich. Prantl [250] hebt von Neuem hervor, dass nicht alle gelben Blüthen das im Wasser unlösliche Anthoxanthin enthalten, sondern einige ein im Wasser lösliches Pigment besitzen, welches er Anthochlor nennt; z. B. Dahlia, Papaver alpinum, Primula acaulis.

Die Arbeiten von Sorby [350, 351, 355] habe ich bereits besprochen (p. 26). Er führt hier eine Anzahl neuer Namen für verschiedene Farbstoffe ein, die in mehrere Gruppen eingetheilt werden. Sie werden nur durch oberflächlich beschriebene Spectra characterisirt. Hier interessirt uns 1) die Xanthophyll-

Gruppe, deren Glieder rothgelb sind, sämmtlich 2 Bänder und Absorption der kürzeren Wellen zeigen. Dazu wird Carotin gerechnet. 2) Lichnoxanthin-Gruppe mit nur continuirlicher Absorption der kürzeren Wellen. 3) Die Erythrophyll-Gruppe, 4) die Chrysotannin-Gruppe. Zu letzterer gehört als Untergruppe das Chrysophyll, das wasserlösliche Farbstoffe enthält. Alle Glieder dieser Gruppen sind so wenig characterisirt, gehen so in einander über, dass mit einer derartigen Eintheilung wenig Nutzen erzielt wird.

42. Im Jahre 1872 veröffentlicht G. Kraus [163] seine Methode, durch Schütteln mit Benzol (Benzin, Petroläther usw.) aus dem CP-Extract einen gelben Farbstoff abzuscheiden, der von vorn herein neben dem grünen Farbstoff existirt. Er nennt ihn Xanthophyll, obwohl er von dem Berzelius'schen Gemisch dieses Namens verschieden sei. Der Farbstoff zeigt zwei Bänder, etwa 480—465, 452—435, doch etwas verschieden, je nach dem Ursprung, und Endabsorption. — Kraus [163] findet, der Farbstoff etiolirter Pflanzen sei identisch mit seinem Xanthophyll, ebenso der gelbe Farbstoff sehr vieler Blüthen, während bei anderen das Spectrum zwar sehr ähnlich, die Lage der Bänder aber etwas verschieden sei. Auch findet er wieder einige Blüthen mit wasserlöslichem gelbem Farbstoff. — Er meint daher, es sei nun sowohl der Name Anthoxanthin, als auch Xanthin von Fremy zu streichen, da sie identisch mit Xanthophyll seien, während Phylloxanthin als ein Säureproduct davon verschieden sei. Er untersucht endlich Luteïn aus Eigelb; das Spectrum ist mit dem des Xanthophylls aus einigen Pflanzen, z. B. Physalis Alkekengi, identisch, ebenso das Spectrum von Carotin.

Während somit der in Wasser unlösliche gelbe Farbstoff der Blätter, Blüthen und Beeren die Bänder nicht in genau gleicher Lage zeigt, so sind doch alle Zwischenglieder zwischen den äussersten Endlagen vorhanden, und daher meint Kraus, dass man am besten nicht die weitgehende Eintheilung von Sorby benutzt, sondern den Stoff allgemein als Xanthophyll bezeichnet.

In mehreren Arbeiten [126—130] führt Hartsen wieder neue Namen ein. Aus einzelnen Pflanzen — nicht allen — kann er ein CP-Product abspalten, welches er Purpurophyll nennt. Dann nennt er den gelben Begleiter des CP Chrysophyll. Es sei ein Oxydationsproduct des CP, vielleicht Fremy's Phylloxanthin; er erhält es krystallisirt. Ferner erhält er aus den Beeren von Thamus communis einen krystallinischen rothen Farbstoff, der Thamusroth genannt wird. Dies färbt sich mit Schwefelsäure blau und ist dadurch unterschieden von dem Farbstoff der rothen Blüthen.

Die Arbeiten von Pringsheim [252, 255] sind schon als unrichtig bezeichnet. Er will drei gelbe Farbstoffe unterscheiden: 1) Etiolin, dessen Spectrum das des CP sei, nur wenig modificirt. 2) Anthoxanthin, der Farbstoff der gelben Blüthen, ebenfalls mit dem CP-Spectrum oder mindestens dessen Band I. 3) Xanthophyll von Berzelius, welches aber auch mindestens Band I enthält. — Alle diese spectroscopischen Resultate rühren ausschliesslich davon her, dass seine Präparate sämmtlich mit CP verunreinigt waren und dass er so dicke

Schichten, bis 370 mm, zur Untersuchung benutzt, dass die Verunreinigung sich stets geltend macht.

43. Ebenfalls nur verwirrend wirken Publicationen von C. Kraus [166, 170]. Wenn nach Zusatz einer Säure zu alcoholischem CP-Extract sofort mit Benzol geschüttelt wird, so nimmt dies einen gelben Farbstoff auf, der Acidoxanthin genannt wird. Schüttelt man dies wieder mit Salzsäure, so spaltet es sich in Blau und ein zweites Gelb, welches Xanthophyll genannt wird; es lässt sich seinerseits in Blau und ein drittes Gelb spalten, welches Xanthin heissen soll. Der in der Salzsäure verbleibende blaugrüne Körper wird Chlorin genannt. Auch Alcalien, z. B. Kalilauge, sollen das CP spalten in Xanthin und Chlorinkali.

Schon G. Kraus [164] hatte aus den Früchten von Solanum pseudocapsicum einen gelbrothen Farbstoff abgeschieden, der sich mit Schwefelsäure blau, mit Jod grün färbt, das Spectrum der gelben Blüthen zeigt, also Carotin ist. Auch E. Kraus [167, 168] behandelt ihn, führt den neuen Namen Rhodophyll ein und behauptet, er entstehe aus seinem Xanthophyll.

Ebenfalls Carotin findet Millardet [212] in den Tomaten: er nennt den krystallinisch erhaltenen Stoff Solanorubin; das Spectrum zeige Bänder bei b, bei F, zwischen F und G, Verdunkelung von G an. Auch das Erythrophyll, welches Bougarel [35] aus den Blättern des Pfirsich und der Sykomore erhält, ist Carotin. Die Brüder de Negri finden in Cucumis Anguria neben dem gelben einen rothen krystallinischen Farbstoff, den sie Rubidin nennen. Er bläut sich mit Schwefelsäure, ist wahrscheinlich identisch mit dem Stoff der Tomaten, aber verschieden von dem der Runkelrüben. Auch hier haben wir einen neuen Namen für Carotin.

Dippel [61] schliesst sich C. Kraus an. Ferner findet er in den gelben Blüthen von Eschscholtzia californica einen wasserlöslichen rothgelben Farbstoff mit 3 Bändern, 505—485, 475—455, 448—425 und einen goldgelben, in Alcohol löslichen mit 2 Bändern: 480—460, 448—435.

Schnetzler [311, 313] beschäftigt sich mit rothen Farbstoffen aus Blättern und Blüthen, die durch Alcalien grün, durch Säuren roth werden.

Sachsse [300] untersucht nur chemisch die gelben Farbstoffe, die sich nach der Methode von G. Kraus aus Blättern gewinnen lassen; er findet 6 chemisch verschieden zusammengesetzte Stoffe.

Nur indirect berühren uns wichtige Untersuchungen von Kühne und Ewald über die Pigmente der Retina. Sie werden Chromophane genannt, bestehen aus gelbgrünem Chlorophan, orangefarbigem Xanthophan und purpurnem Rhodophan. Sie werden mit Schwefelsäure blau, mit Jodkalium grün, erweisen sich also als Carotine in dem gleich zu besprechenden Sinne. Kühne [172] vergleicht sie mit Luteïnen, auch mit Carotin, hält sie aber trotz der grossen Aehnlichkeit der Absorptionsspectra für verschieden davon.

Borodin [32] erhält durch Verdunsten alcoholischer Auszüge aus Blüthen rothe und gelbe Krystalle, welche Erythrophyll und Xanthophyll seien.

44. Hansen [117, 118] beschäftigt sich mit den Farbstoffen der Blüthen: der wichtigste gelbe, das Anthoxanthin, sei ein Fettfarbstoff, ein Lipochrom nach der Bezeichnung von Krukenberg; sein Spectrum zeige etwa 480—460, 450—432 (von mir aus Figur abgelesen). Daneben findet sich ein wasserlöslicher Stoff, das Anthochlor, das nur continuirliche Absorption der kurzen Wellen zeigt. Die rothen Farbstoffe haben nach den gegebenen Zeichnungen recht verschiedene Absorption mit einem Band, ebenso die blauen bis violetten, die zwei Bänder zwischen D und b geben. — CP besteht nach ihm aus CP-Grün und CP-Gelb; letzteres hat die Banden 482—466, 447—431, 424—414; er habe es krystallisirt erhalten, es zeige die Reaction der Lipochrome, d. h. färbt sich blau mit Schwefelsäure, grün mit Jodjodkalium. Aus allem ergiebt sich, dass Hansen Carotin vor sich gehabt hat. — Etiolin zeigt dasselbe Spectrum.

Eine grosse Anzahl von Untersuchungen [388—393] fasst Tschirch [394] in einem Buche zusammen. Während er, wie früher erwähnt, für den grünen Farbstoff durch Erkenntniss der Wirkung der Säure auf CP sehr nützlich wirkt, steht er in Bezug auf die gelben Farbstoffe, die er Xanthophylle nennt, in den Arbeiten auf dem Standpunkte von Pringsheim, da er die CP-Bänder als zu ihnen gehörend betrachtet. Dieselben findet er auch in Carotin oder Daucin aus Mohrrüben; Etiolin sei ein besonderer Farbstoff usw. In dem Buche dagegen ist er schon weiter; hier haben die Xanthophylle nur noch zwei bis drei Bänder bei kurzen Wellenlängen.

Tschirch ist nicht sicher, ob alle Arten Xanthophyll identisch seien; er unterscheidet sie daher vorläufig durch vorgesetzte Buchstaben und zwar:

α-Xanthophyll, der normale Begleiter des CP, identisch mit Xanthophyll Kraus und einem Theil von Chlorophyll Sorby.

β-Xanthophyll in den Herbstblättern, gleich dem Haupttheil von Xanthophyll Pringsheim.

γ-Xanthophyll, aus Kali-CP, durch Aether ausziehbar, gleich Xanthin Dippel und einem Theil von Xanthin Kraus.

δ-Xanthophyll, aus Fällung mit Barythydrat nach Fremy.

ε-Xanthophyll, welches bei Behandlung einer CP-Lösung in Benzin mit Na nach Sachsse in Lösung bleibt.

ζ-Xanthophyll, gleich Erythrophyll Bougarel, Chrysophyll Hartsen, Borodin's rothen Krystallen, also Carotin.

η-Xanthophyll oder Phycoxanthin.

Von diesen Xanthophyllen unterscheidet er die gelben Farbstoffe, welche bei Behandlung des CP mit Säuren entstehen, als Phylloxanthine. Sie sollen im Wesentlichen das Spectrum des Chlorophyllans, nur ohne das Band IVb zeigen. Hier unterscheidet er:

α-Phylloxanthin; es sei identisch mit der Chlorophyllsäure von Liebermann, mit einem Theil des Phylloxanthin Fremy, Xanthophyll Berzelius, Xanthin Kraus.

β-Phylloxanthin, aus Alca-CP durch Salzsäure zu erhalten, gleich Etiolin.

Unter den gelben Blumenfarbstoffen unterscheidet er:
α-Anthoxanthin, wasserlöslich, gleich Anthochlor Prantl, Xantheïn Fremy;
β-Anthoxanthin, alcohollöslich, gleich Xanthin Fremy, Luteïn, einem Theil von Xanthophyll G. Kraus.

45. Arnaud [4, 5] zieht aus Spinat und vielen anderen Blättern mit leichtem Petroleum einen orangerothen krystallinischen Stoff, welchen Bougarel Erythrophyll genannt hatte. Es sei Carotin, dessen chemische Formel sei C_{26} H_{38}. Diese Formel ist seitdem allgemein acceptirt, obgleich eine spätere Analyse von Immendorf [149] beser zu der Zeise'schen Formel passt. Hydrocarotin hält Arnaud für Phytosterin, Reinitzer [263] für Cholesterin. Arnaud [6] misst colorimetrisch den Gehalt verschiedener Blätter an Carotin zu verschiedenen Jahreszeiten.

Einige Arbeiten aus dieser Zeit will ich nur kurz erwähnen: Macchiati [189] findet eine krystallinische gelbe Substanz, welche er Xanthophyllhydrin nennt; sie absorbire zwischen F und G. Engelmann [69] bespricht einige Absorptionsspectra von Blättern. Courchet [57] will unterscheiden: 1) die gelben Farbstoffe, die mit Schwefelsäure erst grün, dann blau werden, sie sollen Xanthin heissen; 2) die gelb- oder roth-orangenen krystallinischen, welche mit Schwefelsäure erst violett, dann indigo werden, sie seien Carotin; 3) den rothen Farbstoff einiger Aloëblüthen; er werde mit Schwefelsäure gelbgrün.

Hansen kommt in seinem Buche [123] zu dem Schluss, der von ihm Chlorophyllgelb genannte Farbstoff der grünen Blätter, der zwei Absorptionsstreifen zeigt, 487—470, 455—442, sei identisch mit dem gelben Farbstoff der Blüthen und Früchte, dem Carotin, dem Luteïn. Alle zeigen auch die Blaufärbung mit Schwefelsäure. Hansen ist der erste, der das Ultraroth und Ultraviolett in die Betrachtung hineinzieht; der gelbe Farbstoff soll zwischen 360 und etwa 290 absorbiren, im Ultraroth nichts.

Ganz im Gegensatz dazu führen die Untersuchungen Müller's [225] von einer sehr grossen Anzahl von Blüthen zu einer ausserordentlichen Verschiedenheit der Farbstoffe. Nach seinen Beobachtungen müsse man die Existenz von mindestens 5 rothen, 8 gelben, 6 blauen und violetten Farbstoffen annehmen, ausser dem grünen Farbstoff. Bei diesen Schlüssen wird sowohl das Absorptionsspectrum, als auch die Einwirkung von Säure und Alcali auf den Farbstoff berücksichtigt.

46. Ich komme jetzt zu einer Reihe von Arbeiten Zopf's, deren Hauptinhalt an anderer Stelle zu besprechen sein wird. Er untersucht besonders die Farbstoffe von Bacterien, Pilzen und Flechten. Dabei treten sehr häufig rothe und gelbe Fettfarbstoffe auf, für welche Krukenberg den Namen Lipochrome vorgeschlagen hat. Sie färben sich sämmtlich mit Jodjodkalium grün, mit Schwefelsäure blau, wobei die rothen Lipochrome durch rothblau hindurchgehen, die gelben durch grün. Zopf [431] hebt hervor, dass diese Reaction häufig nur microscopisch zu sehen sei. Er will dann [433] die rothen Stoffe Liporhodine, die gelben Lipoxanthine nennen. Je nach

der Zahl der Absorptionsstreifen, die durchweg bei kürzeren Wellenlängen liegen, sollten sie als Mono-, Di- usw. Lipoxanthine bezeichnet werden. Später aber [434, 435, 441] schlägt Zopf eine neue, wohl bessere Nomenclatur vor: er nennt die Körper Carotine, unter denen er zwei Arten unterscheidet: Eucarotine, welche sauerstofffrei sind, nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, und Carotinine, welche Sauerstoff enthalten, mit Alcalien und alcalischen Erden Verbindungen eingehen [434, Heft 3, p. 26]. Zu ersteren gehört das Carotin der Mohrrübe, der grünen Blätter, das Solanorubin usw., zu letzteren das Rhodophan Kühne's, die Liporhodine usw. Bei ersteren sollen 1 bis 3, bei letzteren 1 bis 4 Absorptionsstreifen vorkommen und sie danach mit dem Vorwort Mono-, Di- usw. versehen werden.

Die Arbeit von Hartley [124] ist schon früher erwähnt; er spricht von blauem und gelbem CP.

Ganz vereinzelt in dieser Zeit steht der Zweifel von Hesse [136, 138], ob Carotin ein ständiger Begleiter des CP sei. Eher sei das Rubidin von de Negri ein solcher.

Mit dem Farbstoff etiolirter Pflanzen beschäftigt sich Monteverde [217]; er enthalte ausser Xanthophyll und Carotin noch den neuen Stoff Protochlorophyll.

47. Schrötter-Kristelli [318] spricht sich wieder für die grosse Verbreitung des Carotins aus; das aus den Samen von Afzelia Cuanzensis erhaltene Carotin zeige in verdünnter alcoholischer und ätherischer Lösung Streifen auf E und G, concentrirt absorbire es alles bis E. Etiolin, Chlorophyllgelb, Xanthin, Anthoxanthin, Luteïn, Xanthophyll, Chrysophyll, Phylloxanthin, Lipoxanthin, Phycoxanthin, Erythrophyll, Carotin, Solanorubin, Hämatochrom, Chlororufin, Bacteriopurpurin, Hämoluteïn, Vitellorubin, vielleicht Tetronerythrin, seien, wenn auch nicht ganz identisch, so doch einer homologen Reihe, der der Lipoxanthine, angehörig. Alle sind ohne Fluorescenz. — Von diesen rothgelben Farbstoffen sind zu trennen die wasserlöslichen, welche durch Schwefelsäure braun oder roth werden; dahin gehören: Luteolin, Curcumin, Helichrysin, Xanthotrametin, Anthochlor, Farbstoff einiger Aloeblüthen, Flechtenfarbstoffe.

Mit den gelben Farbstoffen beschäftigen sich mehr nebensächlich auch E. Schunck [330, 333] und Marchlewski. Das Phylloxanthin zeigt vier Bänder; es sei vielleicht identisch mit Chlorophyllan [326]. Jedenfalls könne man daraus Phyllocyanin herstellen. Ueber Etiolin äussert sich Marchlewski [193] unbestimmt; das Xanthophyll, den regelmässigen Begleiter des CP, glaubt er für Carotin halten zu sollen.

Staats [361] findet, der gelbe Farbstoff der Herbstblätter sei verschieden von Phylloxanthin, er schlägt dafür den Namen Autumnixanthin vor.

Tschirch [397—400] hat sich in der Zwischenzeit zur photographischen Untersuchung der Absorptionsspectra mit Hülfe eines Quarzspectrographen gewandt. Uns interessiren hier nur die Resultate in betreff des Xanthophylls

und Anthoxanthins. Beide seien noch zusammengesetzt aus zwei Stoffen: dem Xanthocarotin, welches drei Absorptionsstreifen erzeugt: 485—468, 455—438, 430—418 (sehr schwach), während das ganze Ultraviolett durchgelassen wird. Dieser Stoff erzeugt also die sogen. Xanthophyllbänder des CP-Extractes. Der zweite Stoff, welchem der Name Xanthophyll gelassen wird, zeigt keine Bänder, sondern absorbirt nur das Ultraviolett. Beide Körper seien krystallinisch zu erhalten.

Molisch [216] erhält das Xanthophyll (Carotin) aus verschiedenen Blättern krystallinisch, aber in etwas verschiedenen Formen; es seien also wohl auch etwas verschiedene Stoffe.

Es folgen nun zwei Arbeiten von Bode [22] und Kohl [158], die ich nebst der sich anschliessenden Discussion mit Marchlewski bereits bei den grünen Farbstoffen erwähnt habe. In Bezug auf die gelben Farbstoffe ist zu erwähnen, dass Bode Etiolin krystallinisch erhält, das Spectrum aber identisch mit dem von Chlorophyllan giebt. Phylloxanthin erklärt er für nicht existirend, da es identisch mit Phyllocyanin sei. Marchlewski dagegen [196, 197] tritt sehr entschieden für die Existenz von Phylloxanthin ein. Kohl schliesst sich Bode an.

48. Inzwischen hat auch C. A. Schunck begonnen, auf photographischem Wege die Spectra der Pflanzenfarbstoffe zu untersuchen. In einer ersten Abhandlung [339] findet er, Chrysophyll und Carotins zeigten drei Bänder im Blau und Violett, wobei die des Carotins etwas kürzere Wellenlängen haben. Diese Bänder fallen zwischen die entsprechenden des CP-Extractes. Phylloxanthin zeigt 2 Bänder. — In der zweiten Abhandlung [340] geht er ausführlicher auf die gelben Farbstoffe ein. Er behandelt CP-Extract mit Thierkohle und entzieht dadurch den grünen Farbstoff; es bleibt eine gelbe Lösung, die vier Bänder im Blau und Violett besitzt. Das erste Band ist fast genau in der Lage des ersten violetten Bandes vom CP-Extract, die 3 anderen aber sind verschieden sowohl von den CP-Bändern als von den Chrysophyllbändern. Diesen Stoff, der sich auch in gelben Herbstblättern findet, will er Xanthophyll nennen. Er meint, er sei identisch mit dem orange Xanthophyll von Sorby. Er ist wohl auch identisch mit dem Xanthocarotin von Tschirch [397—400]. — Daneben kommt aber auch ein gelber Farbstoff vor, der nur continuirlich absorbirt; es sei ein Lichnoxanthin von Sorby, das Xanthophyll von Tschirch.

Aus etwa derselben Zeit stammen noch zwei Arbeiten über Carotin. Tammes [369] weist auf chemischen Wege überall Carotin nach. Die Verfasserin benutzt 3 Methoden: 1) die Blaufärbung durch Schwefelsäure oder durch Salzsäure mit Phenol, oder Salpetersäure, oder Bromwasser. 2) Das Auskrystallisiren nach der Methode von Molisch [216] nach Behandlung mit alcalischem Alcohol. 3) Das Auskrystallisiren nach Behandlung mit Säuren, wie es Frank, Tschirch und Molisch angewandt hatten. Sie findet so Carotin „in den Plastiden aller Pflanzen, welche CP enthalten und der Kohlensäureassimilation fähig sind". Auch in etiolirten und Herbstblättern, die CP

noch nicht oder nicht mehr enthalten, in CP-freien bunten Blättern und Blüthen, in Diatomeen und Algen findet sich Carotin.

Dann habe ich ein Buch von Kohl über Carotin [160] zu erwähnen. Dasselbe behandelt: Physiologische und biologische Bedeutung des Carotins, das Absorptionsspectrum in verschiedenen Lösungsmitteln (S. 37ff.), Methoden zum Nachweis und zur Darstellung des Carotins, ein Verzeichniss von Pflanzen, in welchen es nachgewiesen wurde. Dann kommt Kohl zum Schlusse, Etiolin im Sinne Pringsheim's existire nicht (S. 89), die etiolirten Pflanzen enthielten nur Carotin, eventuell Spuren von CP. Es werden weiter die Veränderungen in herbstlich gefärbten Blättern besprochen und erklärt durch Verschwinden des CP, während das Carotin länger besteht, daneben eventuell noch Anthocyan existirt. Neben dem Carotin nimmt Kohl in den grünen Pflanzentheilen noch zwei gelbe Farbstoffe an, welche Tschirch und C. A. Schunck in den letztgenannten Arbeiten gefunden hatten. Er schlägt vor. das Xanthophyll von Schunck, mit Absorptionsbändern, als α-Xanthophyll zu bezeichnen, den Farbstoff mit continuirlicher Absorption, welchen Tschirch Xanthophyll genannt hatte, als β-Xanthophyll (S. 139). Dies sei identisch mit Sorby's Lichnoxanthin, mit Prantl's Anthochlor, mit Xantheïn von Fremy und Cloëz.

In den gelben Blättern von Sambucus nigra foliis luteis glaubt Kohl noch einen neuen Farbstoff zu finden, welchen er Phyllofuscin nennt; er zeige schwach das CP-Band I und II, dann steigende Absorption von E nach kürzeren Wellen hin.

49. Während diese letzten Arbeiten das Bestreben haben, alle gelben Farbstoffe mit Bändern unter einem Sammelnamen, Carotin, unterzubringen eventuelle Unterschiede zu verwischen — offenbar ein ganz verkehrter Weg — sucht C. A. Schunck in weiteren Veröffentlichungen die gelben Farbstoffe zu differenziren. Die Arbeiten sind von schönen Photographien begleitet; diese geben aber leider auch die einzige Möglichkeit, die Wellenlängen der besprochenen Bänder zu erkennen, und es sind nicht genügende Normalen beigefügt. Wenn ich im Folgenden die von mir abgelesenen Wellenlängen anführe, so geschieht das mit der ausdrücklichen Einschränkung, dass die dritte Zahlenstelle Fehler von 2 bis 5 Einheiten haben kann.

Schunck [340a] trennt die gelben Stoffe von den grünen, wie früher, oder nach einer Methode von Sorby. Die gelbe Lösung zeigt dann meist vier Bänder: γ 467, α 440, β 418, δ 397. δ ist manchmal, weil zu schwach, nicht zu sehen; manchmal ist auch nur γ und α vorhanden, weil die continuirliche Absorption durch β-Xanthophyll (Lichnoxanthin) zu stark ist. Dann kann man durch Schütteln mit Aether und Wasser das Lichnoxanthin abtrennen, da dies ins Wasser geht. Die meisten Versuche werden mit Blättern von Ficus carica und F. repens gemacht, da sie wenig Säure enthalten; diese wirkt aber nicht nur verändernd auf CP (Band IV stark), sondern auch auf Xanthophyll. Die gelbe alcoholische Lösung wird wiederholt mit CS_2 geschüttelt —

bis zu 12 Malen — und dadurch werden die gelben Stoffe fractionirt, indem ein Theil dem Alcohol verbleibt, andere in die. CS_2-Fractionen gehen.

Die Alcohol-Fraction zeigt meist vier Bänder, 465, 437, 419, 398, deren beide erste deutlich nach Violett verschoben sind gegen die obige Angabe. Das Pigment ist aber nicht beständig, nach einigem Stehen verschwindet das erste Band, die folgenden werden stärker und schärfer (445, 422, 398), manchmal wird noch ein Band 376 sichtbar. Sehr schnell tritt diese Aenderung ein. wenn man etwas Salzsäure zufügt; dann aber verschwinden die Bänder in einigen Stunden und die Lösung wird blau. Schunck meint, diese Bänder, 445 bis 376 gehörten zu einem Stoffe, der durch die Säure gebildet werde, die zugefügt wird oder aus der Pflanze stammt, aber der Farbstoff existire in der lebenden Pflanze nicht.

Die letzte CS_2-Fraction gibt im Wesentlichen dasselbe Spectrum; die ersten aber geben drei Bänder, lassen Ultraviolett gut durch. Die Figuren ergeben: Erste Fraction: 468, 450—430, 418; die zweite: 467, 440, 418; die elfte: 465 sehr schwach, 439, 418, 396, 376? Das Pigment der CS_2-Fractionen sei Chrysophyll, welches 471, 443, 420 zeigt; es sei zweifellos identisch mit Sorby's orange Xanthophyll [355]. Dies sei der Hauptbestandtheil der Xanthophylle. Das Gesammtresultat der Untersuchung ist also, dass neben Lichnoxanthin im Blatte Chrysophyll mit drei Bändern vorhanden ist, das vierte (und fünfte) Band aber nicht dazu gehört (wie er früher meinte, wo er den Stoff mit vier Bändern Xanthophyll nannte), sondern dass diese Bänder zu einem Säureproduct gehören. Sein Xanthophyll (α-Xanthophyll Kohl) war also ein Gemisch.

50. In einer folgenden Abhandlung untersucht dann Schunck [340b] alle möglichen gelben Farbstoffe der Xanthophyllgruppe.

1. In gelben Blüthen: Sie werden in Alcohol gekocht, dann dieser mit CS_2 geschüttelt, um das β-Xanthophyll zu trennen, welches dem Alcohol bleibt, während α-Xanthophyll an CS_2 geht. Manchmal fehlt β-Xanthophyll ganz, manchmal ist viel vorhanden (Calceolaria), manchmal ist es allein da (gelbe Dahlie). Die CS_2-Lösung lässt man verdampfen, löst den Rückstand in Alcohol. Er zeigt immer drei Bänder, aber sie liegen etwas verschieden, und Schunck nimmt drei Sorten Xanthophyll an, die als L-Xanthophyll, B-Xanthophyll und Y-Xanthophyll bezeichnet werden. Alle zeigen noch Spuren eines vierten Bandes, welches aber einem Zersetzungsproduct zugeschrieben wird. Die drei Xanthophylle unterscheiden sich namentlich durch ihr Verhalten gegen Säuren: Bei L hat Salzsäure keine sofortige Wirkung, aber die Bänder verblassen allmählich, während das vierte stärker wird. Salpetersäure lässt Band 1 und 2 gleich verschwinden, 3 wird schwach, 4 erheblich stärker, die Lösung wird grünlich, dann farblos. Ebenso, aber langsamer wirken Schwefelsäure, H_2O_2, nascirender Wasserstoff. Dagegen wirkt Salzsäure stark auf B und Y; in B verschwindet Band 1 sofort, 2 bis 4 sind deutlich, wozu noch eine Spur eines

fünften Bandes bei 372 kommt, aber alle nach Roth verschoben. Bei Y verschwinden 1 und 2, es bleiben drei Bänder, stark nach Violett verschoben. Schliesslich werden die Lösungen grünlich-blau, dann farblos. Aehnliche Aenderungen treten auch ohne Säuren beim Stehen ein. L ist auch leichter löslich in CS_2 als B und Y, so dass man sie durch wiederholtes Schütteln mit CS_2 trennen kann.

Bei L und Chrysophyll in alcoholischer Lösung bringt Salzsäure keine Farbenreaction hervor, starke bei B und Y; diese färben sich dunkelgrün, blau, purpur, dann verblassen sie; der Verlauf ist schneller bei Y. Mit Ammoniak erscheint das ursprüngliche Gelb, aber schwächer. Diese Reactionen erwähnt Sorby bei seinem „gelben Xanthophyll". Schunck nennt eine Menge Blüthen, in welchen er die einzelnen Sorten gefunden hat.

2. In Blättern: Die Rohlösungen scheiden bekanntlich zunächst röthliche Krystalle aus, Chrysophyll oder Carotin. Sie sind fast unlöslich in kaltem Alcohol, leicht löslich in kochendem Alcohol, in Aether, Eisessig, CS_2, unlöslich in Alcalien. Salzsäure hat keinen Einfluss, Schwefelsäure färbt blau, dann purpur, dann braun. Salpetersäure zersetzt sofort. Die Lösung zeigt drei Bänder zwischen G (431) und H (397); ein Tropfen Salpetersäure wirkt wie auf L, nur ist das vierte Band hier schwächer. Im Ganzen findet sich, dass Blätter enthalten: Chrysophyll, L, B, Lipoxanthin und die aus B entstehenden Säureproducte. In etiolirten Blättern von Narcissus pseudonarcissus fanden sich dieselben Stoffe ausser Chrysophyll, welches sich aber reichlich bildete, als die Blätter der Sonne ausgesetzt wurden. In Herbstblättern fand sich L, B, namentlich dessen Säureproduct, so dass vier Bänder sichtbar sind; CP fehlt.

3. In Früchten: Orangenschalen, dunkel oder roth gefärbt, enthalten Lipoxanthin, welches durch kochendes Wasser beseitigt werden kann. Dann ist die Farbe heller, die Farbstoffe lassen sich mit kochendem Alcohol ausziehen. Es findet sich wenig Chrysophyll, hauptsächlich Säureproducte von B und Y. In Citronen ist hauptsächlich Lichnoxanthin und Säureproducte. In Tomaten (Lycopersicum esculentum) ist ein krystallinisch dargestellter Farbstoff mit drei Bändern, die erheblich weiter nach Roth liegen, dann noch ein Band bei N (358), das bei Chrysophyll fehlt. Die Wirkung der Säuren ist wie bei Chrysophyll. Er nennt den Farbstoff Lycopin. Aus Samen von Anatto (Bixa orellana) wird Bixin gewonnen, löslich in Alcohol, Aether, CS_2, auch in Ammoniak und Natronlauge, nicht in Wasser. Das Spectrum zeigt drei Bänder in einer Lage, die zwischen der von Lycopin und Chrysophyll liegt. Bei N ist kein Band. Schwefelsäure giebt die bekannte Farbenreaction.

4. Das Luteïn oder Lipochrom von Eigelb, Serum, Butter, corpora lutea u. s. w. ist bekannt. Lipoxanthin fehlt hier ganz.

Die Abhandlung ist von Tafeln begleitet, aus welchen ich folgende Wellenlängen und die in Klammer beigefügten Intensitäten ablese, wobei 1 die geringste Intensität bedeutet:

Chrysophyll aus Narcissus	485 (2), 453 (4), 425 (2)
L-Xanthophyll aus Cheirantus Cheiri . . .	470 (2), 445 (5), 419 (2)
B-Xanthophyll aus Doronicum	466 (2), 439 (4), 416 (2)
Y-Xanthophyll aus Tulpe	464 (2), 436 (4), 412 (2)
B + Salzsäure	446 (2), 423 (4), 399 (2), 379 (1)
Y + Salzsäure	426 (3), 402 (4), 379 (2)
Carotin	478 (3), 450 (4), 424 (2)
Lycopin	515—486 (4), 476—458 (4), 448—436 (1), 369—358 (2)
Luteïn aus Eigelb . . .	471 (2), 444 (4), 420 (1).

51. Es liegt noch eine neue Arbeit von Ottenberg[1]) vor, die sich mit gelben Farbstoffen beschäftigt und im Allgemeinen Schunck bestätigt. Er unterscheidet ebenfalls zunächst die Farbstoffe mit Bändern, die er nach Tschirch als Xanthocarotin bezeichnet, und die Farbstoffe mit continuirlicher Absorption, die er Xanthophyll nennt. Beide kommen oft vereint vor, und dann sind meist einige Bänder verdeckt. Zur ersten Gruppe rechnet er Daucus-Carotin, den gelben Farbstoff aus Gras und Herbstblättern, die Farbstoffe der Blüthen von Tritonia crocosmaeflora, Buphthalmum salicifolium, Gaillardia splendens, Kerria japonica, Doronicum pardalianches usw. Einige Messungen sind folgende:

Daucus-Carotin	487—470, 457—439, 429—417
Xanthocarotin aus Gras	487—470, 457—439, 429—417
„ aus Herbstblättern	482—467, 453—441, 429—415
„ aus Kerria	485—468, 450—438, 420
„ Doronicum	475—465, 448—435, 422—410.

Man sieht, dass noch recht erhebliche Unterschiede zwischen diesen nominell identischen Farbstoffen vorhanden sind, so dass ihre Trennung durch Schunck berechtigt erscheint.

Zur zweiten Klasse rechnet Ottenberg die Farbstoffe von Tropaeolum majus, Brassica rapa, Corydalis lutea, Primula elatior, Citronen usw.

Daneben findet er noch einige besondere Pigmente:

Uvularia glabra giebt ausser den drei Bändern noch 385—335
Correopsis grandiflora giebt nur ein Band 442—377
Oenothera Missour. zeigt nur ein Band 387—335
Carthamus tinctorius giebt zwei Bänder 348—344, 325—321
Capsicum annuum (Fruchtschale) 517—501, 486—467, 458—439.

Ganz abweichend verhalten sich einige Flechtensäuren: Ein aus Evernia vulpina hergestellter gelber Farbstoff absorbirt 393—362 und von 323 an, Vulpinsäure aus derselben Flechte oder aus Lepraria chlorina in Alcohol:

1) G. Ottenberg, Spectralanalytische, mit dem Quarzspectrographen vorgenommene Untersuchungen . . . Dissert. Bern 1904. Berlin bei Schade, 123 pp.

403—336, in Schwefelsäure 420—362. Auch Usninsäure zeigt in Schwefelsäure dies Band, daneben Absorption von 354 an, während Solorinsäure aus Solorina crocea in Chloroform ein Band 506—458 und Absorption von 328 an giebt.

Der rothe Farbstoff Sklererythrin des Mutterkorns (Secale cornutum) zeigt 3 Bänder, etwa 537, 500, 470. — Chrysophansäure aus Rheum giebt in Alkohol ein Band 467—405; bei grösserer Concentration sieht man zwei Bänder: 555—485, 470—403. Ebenso verhält sich Emodin und Rheïn. Zwei Farbstoffe aus Rhamnus cathartia zeigen: Rhamnocitrin in Alcohol Band 382—356, in Kalilauge 458—385, von 317 an; Rhamnolutin in Kalilauge 425—383, von 351 an.

B) Alphabetische Uebersicht der Spectra.

52. Eine alphabetische Zusammenstellung für die nicht grünen Farbstoffe folgt, obgleich sie nahezu zwecklos erscheint. Ueber die rothen und blauen Farbstoffe wissen wir sozusagen noch gar nichts; über die gelben sind in den letzten Jahren einige Kenntnisse gewonnen, aber doch auch nur ganz ungenügende. Sie zeigen jedenfalls, dass es nicht angeht, sich kurz damit abzufinden, wie Kohl in seinem Buche will, dass man alle gelben und rothgelben Stoffe kurz Carotin nennt. Ganz abgesehen davon, dass es neben den sogen. Carotinen eine ganze Anzahl wasserlöslicher gelber Farbstoffe giebt,[1]) zeigen auch die Carotine erhebliche Unterschiede im Spectrum, und manche in Wasser unlösliche gelbe Blüthenpigmente sind zweifellos kein Carotin. So ist dieser Sammelname vielfach nur ein Zeichen der Unkenntniss geworden; er hat seinerzeit sehr nützlich gewirkt, aber es wäre wohl an der Zeit, dass man ihn einzuschränken beginnt.

Noch viel weniger freilich ist mit Namen wie Anthocyan, Cyanin, Anthoxanthin anzufangen; sie besagen gar nichts, denn diese Stoffe sind weder chemisch noch spectroscopisch noch sonst irgend wie characterisirt. Es scheint mir zweifellos, dass man eine Menge verschiedener rother und blauer Farbstoffe finden wird, sobald man sich ernstlich mit dieser Frage beschäftigt. Ich will zum Schluss die Abhandlungen zusammenstellen, in welchen man etwas über die Spectra von Blüthenfarbstoffen findet: Askenasy [8]. — Bridge [39]. — Dippel [61]. — Filhol [81, 82]. — Griffiths [110]. — Hansen [118]. — K. B. Lehmann, Archiv für Hygiene 4. p. 149—167 (1886). — v. Lepel [179]. — Möbius [213]. — Müller [225]. — G. Ottenberg, Dissert. Bern 1904. — Prantl [250]. — Schnetzler [311, 313]. — Schönn [315]. — Schunck [340b]. — Sorby [347]. — Thudichum [372]. — Weiss [414, 415]. — Wiesner [419].

1) Solchen sollen z. B. auch die im Herbst gelb gefärbten Blätter enthalten. Siehe E. Schunck, E. Knecht, L. Marchlewski, Ber. chem. Ges. **27**, 1. p. 487—488 (1894). Uebrigens unterscheidet auch Kohl das wasserlösliche Phyllofuscin.

Es möge nun wieder ein alphabetisches Verzeichniss der verschiedenen Namen, welche für die rothen, gelben, blauen Farbstoffe der Phanerogamen eingeführt sind, folgen, nebst einer Angabe ihrer Absorptionsspectra.

Anthochlor, Prantl [250], ein in Wasser löslicher gelber Farbstoff, hat nach Hansen keine Banden, sondern absorbirt das Blau. Gleich Xantheïn Fremy, vielleicht gleich β-Xanthophyll Kohl, Lichnoxanthin Sorby.

Anthokyan, Marquart, [207], der hypothetische Farbstoff der Blüthen, welcher Roth, Violett und Blau bedingen soll.

Anthophäïn, Möbius [213], Farbstoff in den braunen Flecken der Blüthe von Vicia Faba, soll nur Blau und Violett absorbiren.

Anthoxanthin, Marquart [207], der gelbe Farbstoff aller Blüthen, ein Sammelname. Hansen [118] will ihn auf die Lipochrome oder Carotine beschränken. Auch Kraus [103 pag. 114 ff.] zeigt, dass in vielen Blüthen Anthoxanthin in diesem Sinne vorkommt. Pringsheim [252] findet bei seinen unreinen Versuchen neben den Carotinbändern noch CP-Bänder, die zu Anthoxanthin gehören sollen.

Autumnixanthin, Staats [361], der gelbe Farbstoff der Herbstblätter, also Gemisch von Carotin und Xanthophyllen.

Caroten, von Arnaud [5] für Carotin vorgeschlagen, da es ein Kohlenwasserstoff sei.

Carotin, Wackenroder, Farbstoff der Mohrrübe, Daucus Carota $C_{26}H_{38}$, nach Arnaud [4] = Daucin, krystallinisch zu erhalten, unlöslich in Wasser, zeigt in Aether und Alcohol nach Kohl [160 p. 37] das Spectrum:

I 490—475, II 455—445, III 439—418.

In anderen Lösungsmitteln verschieben sich die Bänder, z. B. in CS_2

I 510—485, II 470—458, III 437—425.

Festes Carotin zeigt

I 550—530, II 495—480, III 460—450, Endabsorption von 430 an.

Ich habe hier[1]) nur Zahlen von Kohl angeführt; es liegen zahllose weitere Messungen vor, die ungefähr übereinstimmen. Nur haben viele Beobachter das dritte Band nicht gesehen, Tschirch aber hat es photographisch gefunden. Kohl giebt noch an, er habe oft das Band I in zwei gespalten gesehen.

In zahllosen anderen Pflanzen, Samen, Früchten, Blüthen sind Bänder an ungefähr denselben Stellen bemerkt, meist nur die beiden ersten. Die Zahlen schwanken etwa zwischen 480—465 und 513—485 für das erste, 454—444 bis 465—452 für das zweite Band. Bei der Ungenauigkeit der Messungen und der verschiedenen Beschaffenheit der Lösungsmittel kann man wohl annehmen, dass es sich in manchen Fällen um dasselbe Carotin handelt.

Carotinin, Zopf [434, 435, 442], eine Unterabtheilung der Carotine im

1) Andere Messungen sind an anderen Stellen angeführt, z. B. § 50 und 51.

allgemeinen Sinn; sie sollen Sauerstoff enthalten, mit Alcalien Verbindungen geben, sind im Allgemeinen roth gefärbt, haben 1 bis 4 Bänder.

Chrysophyll, Hartsen [127], gleich Carotin. Auch Sorby spricht von Chrysophyll [350]. Mac Munn misst für Chrysophyll von Hartsen und Erythrophyll von Bougarel, welche identisch seien, die Lage der Absorptionsbänder: in Aether: 496—471, 462—444, in Schwefelkohlenstoff: 535—506, 496—475.

Chrysotannin, Sorby [350, 355], die gelben Stoffe sollen in Wasser löslich sein, also vielleicht Xantheïn Fremy oder Anthochlor Prantl.

Cyaneogen, Wigand [423], ein in Hölzern steckender farbloser Stoff, der durch Alcalien roth wird, wahrscheinlich Gerbstoff.

Cyanin, Fremy und Cloëz [92], der hypothetische blaue Farbstoff der Blüthen, der durch Säuren den rothen Farbstoff liefere. Auch Filhol [81] spricht davon.

Daucin, gleich Carotin aus Daucus Carota.

Eichenroth, Grabowski [105], aus dem Eichenrindengerbstoff entstehender rother Farbstoff, nach Böttinger [30] $C_{14}H_{10}O_6$.

Erythrogen, Hope [144], Kern der rothen Blüthenstoffe.

Erythrophyll, Berzelius [17], der rothe Farbstoff der Herbstblätter, auch der Kirsche usw. Nägeli [228] nennt ebenso einen Farbstoff rother Algen. Endlich beschreibt Bougarel [35] unter diesem Namen einen Begleiter des CP, in welchem Arnaud [4] Carotin erkennt. Vergl. Chrysophyll.

Etiolin, Pringsheim [252], der Farbstoff etiolirter Blätter, nach Pringsheim auch CP-Bänder enthaltend. In Wahrheit ein Gemisch von Carotin?, Xanthophyll, Spuren von CP. Die Messung des Spectrums, welche z. B. von Tschirch [349] und Bode [22] gegeben ist, hat daher kein Interesse.

Eucarotin, Zopf [434 Heft 3, 435, 442], eine Unterabtheilung der Carotine im erweiterten Sinne. Die Eucarotine sind Kohlenwasserstoffe, gelb, mit 1 bis 4 Bändern. Der Farbstoff der gelben Rübe, viele Flechtenfarbstoffe, Xanthophylle usw. gehören hierher.

Lichnoxanthin, Sorby [355], gelbe Farbstoffe, welche die kürzeren Wellen continuirlich absorbiren. Es wäre also nach der Bezeichnung von Kohl α-Xanthophyll. Sorby unterscheidet noch: Orange-Lichnoxanthin, welches schon im Gelb zu absorbiren anfängt, Lichnoxanthin, welches in der Mitte des Grün, und Gelbes Lichnoxanthin, welches erst bei kürzeren Wellen zu absorbiren anfängt.

Lipochrome, Krukenberg[1]). Rothe bis gelbe Fettfarbstoffe, ziemlich gleichbedeutend mit Zopf's Carotinen. (Vergleiche Kapitel III dieses Bandes.)

Liporhodin, Zopf [423] älterer Name für Carotinin.

Lipoxanthin, Zopf [423], älterer Name für Eucarotin.

1) Fr. W. Krukenberg, Vergleichend-physiologische Studien, Bd. II, 3. Abth., p. 92—107 (1882). Der Name ist ihm vorgeschlagen durch Kühne.

Luteïn, Thudichum [372] findet in zahlreichen Pflanzen, Blüthen, thierischen Producten gelben Farbstoff mit 3 Bändern, etwa 480, 450, 420. Ist Carotin.

Lycopin, Schunck, siehe Solanorubin.

Phyllofuscin, Kohl [160 p. 145]. In rein gelb gefärbten Blättern von Sambucus nigra foliis luteis findet Kohl neben Carotin noch einen gelbbraunen Farbstoff, der hauptsächlich die Färbung bedingen soll. Er ist in kochendem Wasser löslich, zeigt die Bänder I und II von CP und von E an wachsende Endabsorption. Dass es sich nicht um eine Beimischung von etwas CP zu Xanthophyll handelt, meint Kohl dadurch als bewiesen annehmen zu können, dass bei Zusatz von Kalilauge nicht das Band von Alca-CP auftritt, und dass der Farbstoff in Wasser löslich ist.

Purpurophyll, Hartsen [126, 127], wahrscheinlich Carotin.

Rubidin, de Negri [232], rother Farbstoff in Angurien, gleich Carotin.

Solanorubin, Millardet [212], Farbstoff der Tomaten, Carotin. Nach Zopf [435] liegen die Bänder: 515—495, 485—477, 450—440, nach Kohl [160] 518—495, 484—467, 450—440, 430—420, das letzte Band ist zweifelhaft. Schunck [340b] nennt das Pigment Lycopin; das vierte Band von Kohl existirt nicht, dafür aber 369—358. Vergl. § 49.

Xantheïn, Fremy und Cloëz [92], in Wasser löslicher gelber Blumenfarbstoff, gleich Anthochlor Prantl, vielleicht zum Theil gleich β-Xanthophyll.

Xanthin, Fremy und Cloëz [92], in Alcohol löslicher gelber Farbstoff wohl im Wesentlichen α-Xanthophyll, Carotin.

Xanthocarotin, Tschirch [397, 400], gleich α-Xanthophyll, Carotin.

Xanthogen, Hope [141] der Kern der gelben Farbstoffe.

Xanthophyll, Berzelius [16, 18], der gelbe Farbstoff der Herbstblätter und der grünen Blätter. Berzelius' Stoffe waren unrein durch Carotin und wegen Behandlung mit Säure. Das Xanthophyll von Kraus [163] ist auch ein Gemisch, wenn auch nicht mit Säureproducten. Noch mit CP verunreinigt ist das Xanthophyll von Pringsheim [252]. Tschirch [394] will wegen Unsicherheit über Identität der verschiedenen gelben Farbstoffe α- bis η-Xanthophyll unterscheiden. — Heute nennt man α-Xanthophyll den das grüne CP im Blatte stets begleitenden gelben Farbstoff mit drei Bändern bei 485—468, 455—438, 430—418, welcher das weitere Ultraviolett durchlässt. (Tschirch [397]). Schunck [340] giebt noch ein zweites Band zwischen $K\beta$ und L [4046 und 382]. Es handelt sich hier um ein Carotin, nicht um das Carotin aus Daucus Carota, welches noch daneben im Blatt vorhanden ist.[1])

Unter β-Xanthophyll versteht man (Kohl [160]) einen gelben Farbstoff, welcher die kürzeren Wellen continuirlich absorbirt, das Lichnoxanthin von Sorby.

Sorby [355] spricht von einer Xanthophyll-Gruppe, zu der sehr viele

1) Es wäre vielleicht zweckmässig, nachdem Carotin ein Sammelname geworden ist, für das Carotin aus Daucus Carota den anderen Namen Daucin zur Anwendung zu bringen.

Farbstoffe gehören. Er behauptet, sie hätten nur zwei Absorptionsstreifen, es sei zwar oft auch ein dritter zu sehen, der gehöre aber zu einem anderen Farbstoff. Ausser Phycoxanthin und Pezizaxanthin, die bei Algen und Flechten vorkommen, nennt er (mit Reduction von mir)

Orange Xanthophyll: Bänder bei 518 und 486
Xanthophyll: „ „ 506 und 475
Gelbes Xanthophyll: „ „ 496 und 464

Die neuen Resultate von C. A. Schunck siehe 49 und 50.

DRITTER ABSCHNITT.

Besondere Farbstoffe.

53. Ausser den bisher erwähnten Farbstoffen mit mehr oder weniger grosser Verbreitung im Reiche der Phanerogamen giebt es noch eine ausserordentlich grosse Anzahl anderer, welche auf wenige oder auf ein einziges Individuum beschränkt sind, z. B. die der Farbhölzer und der zahlreichen zum Färben benutzten Pflanzen. Ich versuche im Folgenden ein Verzeichniss solcher Stoffe zu geben, wobei ich indessen bemerken muss, dass es zweifellos noch sehr unvollständig sein wird, da mir eine Menge Zeitschriften, namentlich pharmaceutische, nicht zugänglich sind. — Ein Theil dieser Stoffe ist bereits in Band III dieses Werkes besprochen, ich begnüge mich dann mit einem Hinweis, eventuell mit Zusätzen.

Absinthpflanzen: Adrian und Trillat[1]) ziehen daraus einen strohgelben krystallinischen Farbstoff, der unlöslich ist in Wasser, Aether, löslich in Alcohol, Chloroform, Aceton, Benzol.

Acacetin nach Perkin[2]) ein Farbstoff in den Blättern von Robinia pseudoacacia.

Acacia. Aus der Rinde einer australischen Acacia erhält Smith [344] einen Farbstoff mit den Bändern 567—550, 542—511.

Aesculin siehe Band III p. 462.

Alcanna siehe Band III p. 468.

Alizarin aus Krapp, siehe Band III p. 469.

Alkaverdin. Gies[3]) zieht aus Sarracenia purpurea einen farblosen Extract, der durch Säuren rosa, durch Alcalien grün wird. Er nennt den Körper Alkaverdin.

Althaea rosea, Malve, siehe Band III p. 471.

Aspergillin. Linossier[4]) zieht diesen Körper aus den Sporen von Aspergillus niger mit ammoniacalischem Wasser. Die alcalische Lösung ist

1) Adrian et A. Trillat, C. R. 127. p. 874—876 (1898).

2) A. G. Perkin, Proc. chem. soc. 16. p. 45 (1900).

3) W. J. Gies, J. of the New-York Bot. Garden 4. 37—39 (1903)*; Maly Jahresber. 33. p. 1008 (1903).

4) G. Linossier, C. R. 112. p. 489—492 (1891).

rothbraun, die saure braun, in dünnerer Schicht grün; sie zeigt Absorptionsmaxima bei 602 und 565—546, enthält Fe, sei sehr ähnlich Hämatin. Phipson[1]) meint, der Körper sei identisch seinem Palmellin, was Linossier[2]) bestreitet.

Atropa Belladonna enthält nach Fassbender[3]) einen Farbstoff, der sehr schön blau fluorescirt.

Bartsia alpina enthält nach Lehmann[4]) einen Farbstoff, welcher zeigt: 690—686, 672—598.

Betaroth. Der Saft mancher Pflanzentheile, z. B. Kartoffeln, Rüben färbt sich an der Luft roth, dann dunkelbraun. Reinke[5]) meint, er müsse also ein Chromogen enthalten, welches sich oxydire, und nennt es Rhodogen. Der rothe Farbstoff, der sich daraus bei Rüben bildet, wird Betaroth genannt; er zeige die Bänder 573—552, 526—514, 500—487, sei identisch mit Alcanna (was unrichtig ist). Bei weiterer Oxydation verschwinde das zweite Band.

Blauholz siehe Band III p. 487.

Brasilholz siehe Band III p. 488.

Calceolaria. Das Absorptionsspectrum des Blüthenfarbstoffes beschreibt Sorby[6]) nach seiner Scala.

Carthamin, der Farbstoff von Carthamus tinctoria, siehe Band III p. 491.

Cephalaria enthält nach Lehmann[4]) Anthocyan, giebt ein Band 576—515.

Cheiranthus Cheiri enthält nach Sorby[6]) in den Blüthen einen Farbstoff der mit Salzsäure roth, mit Ammoniak grün, mit Essigsäure rosa ist; Messungen nach seiner Scala werden angegeben. Vergl. p. 68.

Chica siehe Band III p. 492.

Chrysophansäure siehe Band III p. 496. Hinzuzufügen ist, dass der Farbstoff zuerst aus Rhabarberwurzel und aus Flechten (Parmelia parietina) hergestellt ist. Vergl. Ottenberg, pag. 69.

Coleïn siehe Band III p. 496.

Crocin, der Farbstoff an der Narbe von Crocus sativus, auch Polychroit genannt; siehe Saffran, Band III p. 498.

Curcuma siehe Band III p. 560.

Dahlie. Die gelbe Dahlie enthält Farbstoff, dessen Spectrum Sorby[6]) nach seiner Scala beschreibt. Nach C. A. Schunck ist nur β-Xanthophyll vorhanden. (Vergl. p. 66.)

Digitalis enthält nach Adrian und Trillat[7]) einen Farbstoff, der in gelben Krystallen dargestellt wird. Er ist unlöslich in Wasser, Mineralsäuren,

1) T. L. Phipson, Chem. News **63**. p. 165 (1891).
2) G. Linossier, C. R. **112**. p. 807—808 (1891).
3) R. Fassbender, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1357–1358 (1876).
4) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **4**. p. 149—167 (1886).
5) J. Reinke, Zs. f. physiol. Chem. **6**. p. 263—279 (1882).
6) H. C. Sorby, Proc. Roy. soc. **15**. p. 433–455 (1867).
7) Adrian et A. Trillat, C. R. **129**. p. 889—890 (1899).

Petroläther, löslich in Alcohol, Chloroform. Die rothe Lösung in Alcohol zeigt keine Bänder.

Drachenblut siehe Band III p. 509.

Drosera Whittakeri besitzt nach Rennie[1]) Knollen mit rothem Farbstoff. Ein Theil davon ist leichter löslich, zeigt wachsende Absorption von 589 an, ein anderer, schwerer löslicher Theil absorbirt auch von D an, giebt aber zwei Maxima, etwa bei 578 nnd 516.

Eläochrin nennt Kühne[2]) das Luteïn aus Palmöl.

Emodin siehe Band III p. 409. Vergl. Ottenberg, pag. 69.

Erdbeersaft zeigt nach v. Lepel[3]) ein Band etwa 558 bis nach F, Endabsorption bei G (431) beginnend.

Ericolin ist ein Glucosid, welches Perkin[4]) in Arctostaphylos uva ursi neben Quercitin, Myricetin? und anderen Farbstoffen findet.

Fisetin siehe Band III p. 512.

Flemingia Grahamiana. Smith [344] findet in der Frucht einen Farbstoff, der nur 597—553 durchlässt.

Geranium. Aus den Blüthen erhält Griffiths[5]) durch Alcohol einen Farbstoff, der drei schmale Bänder giebt, nach der Zeichnung kurz vor D, auf E und F. Gleich dahinter beginnt totale Absorption.

Gossypetin. So nennt Perkin[6]) einen in den Blüthen von Gossypium herbaceum als Glucosid vorhandenen Farbstoff, der in Alcalien orangeroth ist, bei Oxydation grün wird.

Hämatoxylin, der Farbstoff von Blauholz, siehe Band III p. 487. Für das Absorptionsband giebt Harris[7]) 608—474.

Heidelbeere siehe Band III p. 516.

Helianthus giebt aus den Blättern nach Griffiths[5]) einen Farbstoff, der Roth und Grün durchlässt, von E an schwach, von F an vollständig absorbirt.

Himbeersaft hat nach v. Lepel[8]) zwei Bänder, etwa bei 548 und 518—486. Es werden spectroscopische Reactionen beschrieben.

Hollunderbeeren (Sambucus niger), siehe Band III p. 562.

Indigo siehe Band III p. 518, und diesen Band unter Harnfarbstoffen.

Inocarpin. Aus dem Saft von Inocarpus edulis erhält Cuzent [59] zwei gelbe Farbstoffe: Inocarpin und Xanthinocarpin.

Johannisbeersaft zeigt nach v. Lepel[8]) dasselbe Spectrum, wie Himbeersaft.

---

1) E. H. Rennie, J. chem. soc. **51.** p. 371—377 (1887).
2) W. Kühne, Untersuchungen aus d. physiol. Instit. Heidelberg **4.** p. 169—252 (1882).
3) F. v. Lepel, Zs. f. analyt. Chem. **19.** p. 24—44 (1880).
4) A. G. Perkin, Proc. chem. soc. **14.** p. 104 (1898).
5) A. B. Griffiths, Chem. News **88.** p. 249—250 (1903).
6) A. G. Perkin, Proc. chem. soc. **15.** p. 161—162 (1899).
7) D. F. Harris, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22.** p. 187 - 208 (1898).
8) F. v. Lepel, Zs. f. analyt. Chem. **19.** p. 24—44 (1880).

Isatin siehe Band III p. 520. Marchlewski[1]) allein und mit Korczyński[2]) untersucht verschiedene Derivate.

Isopurpurin, einer der vielen Farbstoffe aus Krapp, siehe Band III p. 522.

Kamala siehe Band III p. 523.

Kermesbeere, die Frucht von Phytolacca decandra, siehe Band III p. 550. Dazu ist noch zu fügen: Bischoff[3]) sieht im Saft reifer Beeren zwei Bänder, D bis E und auf F; mit Alcalien nur Absorption der kurzen Wellen. Extract mit Alcohol giebt Schwächung des ganzen Spectrums und ein undeutliches Band mit Maximum bei 522. — Heise[4]) findet im reinen Saft: D — E $^1/_2$ F, E $^1/_2$ F — F $^1/_3$ G. Er bespricht auch den Einfluss von Säuren und Alcalien; im Allgemeinen ist dann nur ein breites Band D—F sichtbar, doch sind die Zeichnungen zu ungenügend. Bei längerem Aufbewahren wird der Saft schmutzig-braun, absorbirt dann erst von etwa b an. Der Farbstoff bestehe aus einem roth-violetten, der das erste Band giebt, und einem rothbraunen, von welchem das zweite Band stammt.

Kirschensaft siehe Band III p. 523.

Krapp, die Wurzel von Rubia tinctorum, liefert zahlreiche Farbstoffe, die durch Spaltung von Glucosiden entstehen. Dahin gehören Alizarin, Purpurin, Pseudopurpurin, Purpuroxanthin und andere.

Lacmus siehe Band III p. 524.

Liguster siehe Band III p. 525.

Lobelie, den Farbstoff der Blüthen beschreibt Sorby[5])

Luteolin siehe Band III p. 526.

Mathiola annua, den Farbstoff der Blüthen beschreibt Sorby.[5])

Morindon siehe Band III p. 535.

Mutterkorn siehe Secale cornutum.

Myricetin, nach Perkin und Hummel[6]) der Farbstoff aus der Rinde von Myrica naga, in gelben Krystallen erhalten. Färbt sich in Kalilauge erst grün, dann blau, dann rothviolett.

Orleans siehe Band III p. 541.

Orseille siehe Band III p. 542.

Papaver Rhoeas siehe Band III p. 545.

Pedicularia sceptrum carolinum enthält einen Farbstoff, der nach Lehmann[7]) ein Band 607—598 zeigt.

Phlobaphene. Viele Rinden enthalten Farbstoffe. Stähelin und Hofstätter [326] haben für sie den Namen Phlobaphene eingeführt. Sie

---

1) L. Marchlewski, Bull. internat. acad. de Cracovie 1902, p. 227—230.

2) A. Korczyński, und L. Marchlewski, Bull. internat. acad. de Cracovie 1902, p. 245—260.

3) Bischoff, Das Caryophyllinenroth. Dissert. Tübingen 1876. * Nach Heise.

4) R. Heise, Arbeiten aus d. kais. Gesundheitsamt. **11**. p. 513 - 523 (1895).

5) H. C. Sorby, Proc. Roy. Soc. **15**. p. 433—455 (1867).

6) A. G. Perkin and J. J. Hummel, J. chem. soc. **69**. p. 1287—1294 (1896).

7) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **4**. p. 149 - 167 (1886).

sollen aus dem Gerbstoff entstehen, der durch eine Säure in ein Glucosid und den betreffenden Farbstoff zerfällt. (Siehe 247, 238.) So spricht man von Eichenroth, Chinaroth usw.

Besprochen finden sich die Phlobaphene von Pinus silvestris [362], Platane [362], Chinarinde [362, 341, 243, 133], — Hesse nennt diesen Stoff Lignoin, — China nova [141, 276], Rosskastanie [280], Ratanhia [106], Filix [192], Eiche [29, 107, 239].

Nach Rochleder [281] entsteht auch der rothe Farbstoff der Weichselkirsche, Weichselroth, aus dem Gerbstoff der unreifen Frucht.

Hier sei auch erwähnt, dass Macchiati [190] in Tannenzapfen 3 Farbstoffe findet: einen wasserlöslichen, krystallisirbaren rothen, einen wasserlöslichen gelben, einen in Alcohol löslichen. Rosoll [289] erhält aus Strohblumen einen gelben Farbstoff, Helichrysin, der sowohl durch Mineralsäuren, wie durch Alcalien purpurroth gefärbt wird.

Pseudopurpurin siehe Band III p. 552.

Purpurin aus Krapp siehe Band III p. 553.

Quercitin, in zahlreichen Pflanzen vorhanden, siehe Band III p. 555.

Ratanhia siehe Band III p. 555.

Rhabarberwurzel siehe Band III p. 555.

Rhinantocyan. So nennt Lehmann[1]) den Farbstoff aus Rhinantaceensamen Er zeigt in saurem Alcohol ein Band bei 596,4, in Chloroform bei 615,3. Bei längerem Stehen wird die Lösung grün mit rother Fluorescenz, dann rothbraun, endlich madeirafarbig. Bei Zusatz von Ammoniak wird die Farbe blauroth, dann carminroth und giebt dabei zwei Bänder 582—562, 537—522. Mehr Ammoniak färbt gelb, lässt die Bänder verschwinden.

Ribes nigrum siehe Band III p. 557.

Rothwein siehe Band III p. 558 und unter Oenocyanin, pag. 541. Siehe dazu noch Pollacci [249]. Eine sehr ausführliche Untersuchung des Farbstoffes der rothen Trauben hat Heise[2]) geliefert; man findet dort auch viel Litteraturangaben. — Nach ihm sind zwei Farbstoffe vorhanden, A in absolutem Alcohol unlöslich, B löslich. In frischen Weinbeerhäuten ist hauptsächlich B vorhanden, im Bodensatz alter Weine findet man A. Die Bleiverbindung von A ist in Eisessig unlöslich, die von B löslich. — Aus den mangelhaften Spectralzeichnungen lese ich etwa folgendes ab:

Farbstoff A: in 60 % Alcohol beginnt die Absorption bei 623, bleibt schwach bis 513, steigt dann etwas an bis zum Ende des sichtbaren Spectrums. In saurem absolutem Alcohol beginnt die Absorption bei 623, mit einem Band, welches bis 517 reicht, aber mit der weiteren Endabsorption verbunden ist.

Der Farbstoff B: in Wasser röthlich-violett, Absorption beginnt bei 623, wächst, wird bei 435 vollständig. In Alcohol beginnt die Absorption

1) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **4.** p. 149—167 (1886).

2) R. Heise, Arbeiten aus d. kais. Gesundheitsamt. **5.** p. 618—637 (1889)

bei 663, hat ein Maximum bei 585. In saurem Wasser: Band 589—477, Maximum bei 527. In saurem Alcohol: 589—506, concentrirter 656—486, Maximum bei 558.

Rottlera tinctoria, ein Farbstoff der Frucht lässt nach Smith [344] nur die Wellenlängen 722—571 durch.

Rubus chamaemorus enthält in den Beeren nach Cech [47] einen orangegelben Farbstoff.

Rumex nepalensis Wall enthält nach Hesse[1]) in der Wurzel drei Farbstoffe: Rumicin, goldgelb, nahe verwandt mit Chrysophansäure, mit Kalilauge purpurroth werdend; Nepolin, orangefarbig; Nepodin, grüngelb.

Saflor siehe Carthamin.

Safran siehe Band III p. 560.

Sambucus niger siehe Band III p. 562.

Santalin siehe Band III p. 562.

Scoparin, ein Farbstoff aus Spartium Scoparium L. nach Perkin[2]).

Secale cornutum siehe Band III p. 563. Dazu ist noch nachzutragen: Nach Lehmann[3]) erhält man zwei Bänder, etwa 548—540, 515—503. Nach neueren Autoren, z. B. Tschirch und Mjoen[4]), enthält Secale einen rothen Farbstoff, Sklererythrin, und einen gelben, Skleroxanthin. Der gelbe absorbirt continuirlich die kurzen Wellen; der rothe zeigt drei Bänder, nach Ottenberg[5]): 537, 503—499, 472—567[6]).

Spergulin ist nach Harz [131] ein Farbstoff aus Spergula vulgaris, der nur die kurzen Wellen absorbirt, prachtvoll blau fluorescirt.

Thamusroth. Die Beeren von Thamus communis enthalten nach Hartsen[7]) einen rothen Farbstoff, der unlöslich in Wasser, löslich in Alcohol, Aether, Benzin ist, mit Schwefelsäure blau wird.

Trichosanthin. Die Frucht von Trichosanthes palmata aus Java enthält grünes bitteres Fruchtfleisch, aus dem sich ein Farbstoff ausziehen lässt, der in dünner Schicht grün, in dicker roth ist, roth fluorescirt, ganz wie CP. Auch das Spectrum ist äusserst ähnlich; es zeigt nach M. Smith [345] die Bänder: 654—615, 593.4—566.8, 548.4—534.8, 510.6, 485—473.4. Wenn man Schwefelammonium zufügt, verschwindet das erste Band, das zweite verschiebt sich nach Violett und wird stärker, das vierte verbreitert sich, und das Spectrum ist nun fast complementär zu dem von CP mit Schwefel-

---

1) O. Hesse, Liebig's Ann. **291**. p. 305—312 (1896).

2) A. G. Perkin, Proc. chem. soc. **15**. p. 123 (1899).

3) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **4**. p. 149—167 (1886).

4) Citirt von Ottenberg: Forschungsber. über Lebensmittel und ihre Beziehung zur Hygiene. 1905.

5) G. Ottenberg, Dissertat. Bern 1904.

6) Siehe auch Dragendorff u. Podwissotzky, Arch. f. experim. Pathol. **6**. p. 153—193 (1876), welche noch Sklerojodin angeben.

7) F. A. Hartsen, Chem. Centrbl. (3) **4**. p. 204—207 (1873).

ammonium. Auch Tschirch [397] erwähnt diesen Farbstoff, sieht aber nur vier Bänder.

Ventilago Madraspatana enthält nach Smith [344] einen Farbstoff, der nur die Wellen 743—637 durchlässt.

Verbena-Blüthen enthalten nach Griffiths[1]) einen Farbstoff, der einen Absorptionsstreif auf D, einen sehr schwachen zwischen E und b und volle Absorption gleich hinter F hat.

Viola. Der Farbstoff, das Anthocyan, absorbirt nach Lehmann[2]) 579—515.

Vitexin, nach Perkin[3]) ein Farbstoff aus Vitex littoralis.

VIERTER ABSCHNITT.

Farbstoffe der Pilze, Bacillen und Flechten.

54. Ich wende mich nun zu den Cryptogamen, und zwar zunächst zu den Pilzen, Bacterien und Flechten.

Der erste Pilz, der Aufmerksamkeit erregt hat, ist Peziza aeruginosa. Er färbt oft altes Holz blau oder blaugrün. Zuerst scheint dies von Fordos [87] untersucht zu sein, ohne dass er den Ursprung des Farbstoffes erkannte; er nennt ihn acide xylochloérique, welches löslich sei in Chloroform und Eisessig, grünblau mit rother Fluorescenz; in Schwefelsäure grün, mit Alcalien gelbgrün. Ausserdem enthalte das Holz einen rothen in Alcohol löslichen Farbstoff. Rommier [284] findet ausserdem einen wasserlöslichen blaugrünen Farbstoff, den er Xylindéine nennt. Sorby[4]) [348] erkennt, dass die Färbung durch den genannten Pilz hervorgebracht wird; er findet, dass drei Farbstoffe gebildet werden: ein rother, dessen Spectrum etwa als: 580—556 schwach, 556—424 stärker, dann ganz dunkel, beschrieben wird; bei Zusatz von Ammoniak wird er grün, hat dann ein Band im Grün. Ferner ist ein blauer Farbstoff vorhanden, der im Roth bei etwa 686 und das Ende des Blau schwächt. Prillieux [251] findet, die Lösung des Holzfarbstoffes in Chloroform fluorescire schwach grünlichroth, zeige zwei Banden, von denen die erste Band I und II des CP bedeckt, die zweite von 589 bis 558 reicht.

Für Peziza aurantia Oeder gibt später Rosoll [288] an, er enthalte einen orangegelben Farbstoff, in Alcohol und Aether löslich, der durch Salpetersäure grün gefärbt wird. Er nennt ihn Pezizin, Sorby Pezizaxanthin [355].

Schröter [317] sagt, Peziza sanguinea gebe an Alcohol einen granat-

1) A. B. Griffiths, Chem. News **88**. p. 249—250 (1903). Wenn Griffiths bemerkt, die Annäherung der Farbstoffe von Helianthus und Verbena in alcoholischer Lösung an eine Selenzelle vermindere deren Widerstand, die Farbstoffe müssten besondere Strahlen aussenden, so liegt wohl sicher eine Täuschung vor.

2) A. G. Perkin, Trans. chem. soc. **73**. p. 1029—1031 (1898).

3) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **4**. p. 149—167 (1886).

4) Sorby verweist auf eine ältere Arbeit, die mir nicht zugänglich war: Quart. J. of Sc. **5**. p. 22 *.

rothen Farbstoff, der nur gelb absorbire. Durch Ammoniak wird er braungrün, zeigt dann zwei Banden. Bachmann [10] findet in der ätherischen rothen Lösung keine Banden; mit Ammoniak wird sie grün, absorbirt 707—620 und Blau und Violett. Peziza echinospora giebt mit Wasser rothe Lösung, Band 538—494. Ammoniak fällt diesen Farbstoff aus, die Lösung bleibt gelb, Band 627—556. Verschiedene Arten Peziza, z. B. Peziza scutellata, enthalten Pezizaxanthin mit Bändern 488—480, 462—450. Dies ist also ein Carotin.

Schneider [310] findet in Clavaria fennica und Helvella esculenta einen in Wasser und Alcohol löslichen orangefarbigen Farbstoff, der roth fluorescirt, Violett stark, Roth schwach absorbirt.

Im Jahre 1860 glaubt Phipson im Boletus luridus und cyanescens einen natürlichen Anilinfarbstoff gefunden zu haben. Cugini [58] zeigt, dass es kein Anilinfarbstoff ist. Boletus scaber enthält nach Bachmann [10] einen gelben Farbstoff, der in Aether die kurzen Wellen absorbirt. Boehm [28] isolirt aus Boletus luridus einen rothen Farbstoff, den er Luridussäure nennt. Die wässrige Lösung ist gelbroth; mit Natriumcarbonat wird sie smaragdgrün, dann indigoblau. Wird sie mit Schwefelsäure neutralisirt, so wird sie purpurroth. Bertrand[1]) bemerkt, dass die Pilze einiger Species Boletus sich blau oder grün färben, wenn sie zertreten werden. Er isolirt die chromogene Substanz und nennt sie Boletol. Sie krystallisirt in rothen Nadeln, ist löslich in warmem Wasser, Alcohol, Aether, unlöslich in Benzol, CS_2, Chloroform. Die orangefarbige alcoholische Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen.

Thörner [370] findet im Agaricus atrotomentosus einen mit Wasser ausziehbaren Farbstoff, der in Alcohol und Eisessig roth, in Alcalien gelbgrün ist. Die rothe alcoholische Lösung lässt das Spectrum durch von B bis D, dann findet Schwächung, von b an volle Absorption statt. Setzt man Ammoniak zu, so wird die Lösung violett, giebt ein Band von D bis F, Absorption von G an. Schröter [317] erhält aus Agaricus muscarius einen Farbstoff, der keine Bänder zeigt, in Alcohol hellgelbgrün fluorescirt. Griffiths[2]) zieht aus demselben Pilz, der hier Amanita muscaria genannt wird, zwei Farbstoffe, die er analysirt; der eine ist grün, giebt keine Bänder, der zweite ist roth. Zellner[3]) findet nur einen in Wasser und Alcohol löslichen rothen Farbstoff, der in verdünnter Lösung gelbroth ist, 705—595 hindurchlässt, in concentrirter tiefroth, nur roth durchlässt, schwach grün fluorescirt. Durch Säuren und Alcalien wird er nicht verändert. Boehm [28] erhält aus A. pantherinus einen gelbbraunen Farbstoff, den er Pantherinsäure nennt. Weiss [415] spricht von ockergelben Farbstoffen einiger Agaricus, die himmelblau fluoresciren. A. muscarius liefert einen rothen Farbstoff, der grün fluorescirt. Bachmann [10]

1) G. Bertrand, Sur le bleuissiment de certains champignons du genre Boletus. Ann. de l'institut Pasteur **16**. p. 179—184 (1902)*, Maly Jahresber. **32**. p. 872 (1902).

2) A. B. Griffiths, Le pigment vert d'Amanita muscaria. C. R. **130**. p. 42 (1900).

3) J. Zellner, Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.). Wien. Ber. **115, IIb**. p. 105—117 (1906).

zieht aus Agaricus laccatus einen violetten Farbstoff, der zeigt: Absorption bis 680, 650—626, 599—583, 555—547—452 von 428 an; sehr ähnlich ist ein Farbstoff in Cortinarius violaceus. Phipson [247] zieht aus dem Agaricus ruber einen rothen Farbstoff, der stark blau fluorescirt, zwei Bänder im Grün zeigt; er wird Ruberin genannt.

Reinke und Rodewald [265] erhalten aus dem Protoplasma von Aethalium septicum einen gelben Farbstoff, der in Wasser, Alcohol, Aether löslich, nur kurze λ absorbirt. Krukenberg[1]) nennt den Stoff Aethalioflavin.

Weiss [415] giebt an, Russula alutacea, emetica, esculenta, rosacea enthalten Farbstoffe, die stark himmelblau fluoresciren. Der Farbstoff des ersten hat ein starkes breites Band im Gelbgrün, ein schwaches zwischen E und F, totale Absorption von G an.

Schröter [318] findet in Russula integra einen rothen Farbstoff, in Alcohol unlöslich, in kochendem Wasser löslich, der hellblau fluorescirt und einen Absorptionsstreif zeigt. Bachmann [10] giebt für das Spectrum desselben Pilzes: bis 677, 577—538, 525—505, von 439 an. Die rothe wässrige Lösung fluorescirt blaugrün. Mit Alcalien wird sie hellgelb, dann ist nur das blaue Ende absorbirt. Mit Säuren verschwindet die Fluorescenz, das Spectrum zeigt dann Absorption bis 655, 547—521, 503—494, von 423 an. Durch Salz- und Schwefelsäure wird der Farbstoff in obigen gelben und in einen blauen zerlegt, der ein Band 660—621 zeigt. Neben dem rothen Farbstoff enthält der Pilz noch einen gelben mit der Absorption bis 683, 659—543, von 506 an.

Zahlreiche weitere Angaben macht Bachmann [10]. Rothe Farbstoffe liefern: Cladonia coccifera, Spectrum: bis 718, 683—619, von 535 an. Telamonia armillata, Spectrum: bis 685, 564—540, 524—491—460, dann volle Absorption. Gomphidius viscidus und glutinosus hat einen wasserlöslichen gelben, einen in Wasser unlöslichen rothen Farbstoff; ersterer absorbirt kurze Wellen, letzterer ebenso, ausserdem ein Band 623—567. Violette Farbstoffe liefern: Cortinarius violaceus, Spectrum: bis 664, 639—614, 599—589, 560—543—433, von 430 an. — Zopf [434] (Heft 3 p. 60) findet in Cortinarius Cinnabarinus Fries vier Farbstoffe: einen gelben krystallisirenden, Chrysophansäure oder Physcinsäure; die rothe wasserlösliche Dermocybsäure; die gelbe wasserlösliche Cybinsäure; die rothe in Wasser unlösliche Rhodocybsäure. Cortinarius (Dermocybe) Cinnamomeus Fries enthalte einen gelben wasserlöslichen Stoff ohne Absorptionsbänder, Cortinarsäure, und ein rothbraunes Harz.

Weiter giebt Bachmann für violette Farbstoffe: Lactarius deliciosus, Spectrum: 644—630, 594—574, 559—527, 515—491. Daneben enthält der Pilz noch einen gelben Farbstoff. Paxillus atramentosus, mit dem Band 627—554.

Gelbe und gelbrothe Farbstoffe, wohl Carotin, geben die Rostpilze: Gymnosporangium juniperinum (501—476, 462—454), Melampora salicis capreae (511—483, 465—452), Puccinia coronata (513—485, 463—454), Triphagium

1) C. F. W. Krukenberg, Vergl.-physiol. Studien, II., 3. Absch., p. 51—53 (1882).

Ulmariae (498—480, 461—452). Nectria cinnabarina zeigt ein anderes Spectrum: 587—543, 528—491. Für diesen Pilz macht Zopf [434] (Heft 3 p. 26) andere Angaben; er enthalte gelbes Carotin mit zwei Bändern, und rothes mit drei Bändern: 575—555, 530—510, 495—480 in Schwefelkohlenstoff. Der Farbstoff wird Nectriin genannt; in Aether habe er nur zwei Bänder.

Bachmann führt ferner an: Hygrophorus conicus, puniceus und coccineus, welche einen gelben Farbstoff enthalten, der nur die kurzen λ absorbirt. Lenzites saepiaria enthält zwei gelbe Farbstoffe, der eine ist in Wasser löslich, der andere nicht.

Reinke [274] findet in den abgestorbenen Sclerotien und Fruchtträgern von Penicilliopsis clavaraeformis einen Farbstoff, den er Mycoporphyrin nennt. Er ist löslich in Alcohol, krystallisirt daraus, zeigt 598—487, 550—540, 512—503 (schwach), 486—465 (Maximum 480—470), dann wachsende Dunkelheit, die am stärksten von 420—400. Der Farbstoff fluorescirt mit 2 Maximis bei 650—630, 610—600.

Nach Zopf [429] enthält Polyporus hispidus einen gelben Farbstoff, ähnlich dem Gummigutgelb, in alcoholischer Lösung ohne Bänder, mit schwacher bläulich grüner Fluorescenz; daneben einen gelblich-grünen Farbstoff, ohne Absorptionsbänder, mit blauer Fluorescenz [1]). Die Fruchtkörper der Telephoren enthalten: 1. einen rothen Farbstoff, Telephorsäure, nicht fluorescirend, Absorptionsband 498—480; in dicker Schicht wird nur Roth durchgelassen; 2. einen gelben harzigen Körper; 3. einen gelben wasserlöslichen Körper, ohne Bänder, mit Fluorescenz. Trametes (Polyporus) cinnabarina und sanguinea enthalten einen krystallisirbaren rothen Farbstoff, Xanthotrametin, der (nach 434, Heft 3 p. 60) ein Band 460—455 zeigt. Ferner untersucht Zopf [430] Pilzthiere: Stemonitis ferruginea enthält ein gelbes Carotin, Bänder 487—470, 456—443, und eine wasserlösliche weingelbe Säure ohne Bänder. Der erste Stoff wird Stemonitiflavin genannt. Auch Stemonitis fusca enthält ein gelbes Carotin. Lycogala epidendron enthält: 1. ein Carotin mit den Bändern 502—483, 464—453, 530—513 (schwach), ein Streif auf G; 2. eine farbige Säure. Lycogala flavofuscum verhält sich ebenso, die Bänder sind: 502—483, 464—453, 531—513, 434—426.

Nach [434] (Heft 2 p. 3) giebt Arcyria punicea eine in Benzol lösliche gelbe Harzsäure, Arcyrsäure, mit Band 490, und noch drei gelbe Farbstoffe. Siehe auch [317]. Arcyria nutans enthält zwei gelbe Stoffe.

Weiter gibt Zopf [434] (Heft 2 p. 3): Pilobolus Kleinii enthält ein orangerothes Carotin: 452—439, 484—469. Sehr reich an Farbstoffen ist die Becherfrucht von Bulgaria inquinans Fries. Sie enthält: 1. einen rothen krystallisirbaren Farbstoff, Bulgariin; dessen Spectrum in Aether zeigt Bänder bei 550, 528 (nach der Zeichnung 518), 436; in Chloroform: 570, 525, 440,

1) Stahlschmidt gewinnt aus Polyporus (purpurescens?) eine gelbe Säure, Polyporsäure, die schön gefärbte Salze bildet, meist grün oder violett. Liebig's Ann. **187.** p, 177—197 (1877).

420—410. Bei Zusatz von Ammoniak wird der Farbstoff blau, zeigt Band 570—551; 2. einen blauen Farbstoff Bulgarcöruleïn ohne Bänder; 3. ein gelbes Harz Bulgarsäure; 4. einen gelben wasserlöslichen amorphen Stoff, der nur das blaue Ende absorbirt; 5. einen rothen wasserlöslichen Stoff, Bulgarerythrin, der gelbgrüne Fluorescenz und in Alcohol ein Band bei 463 besitzt. Spaerotilus roseus giebt neben einem gelben wasserlöslichen Farbstoff ein gelbes Dicarotin: 492—474, 456—442.

Nach [434] (Heft 3 p. 26) enthält Polystigma rubrum ein gelbes Carotin: 496—477, 458—445, und ein rothes Carotin, dessen Bänder in Aether sind: 518—500, 490—470, in Benzol: 535—517, 508—484, in Schwefelkohlenstoff: 570—540, 520—496. Es wird Polystigmin genannt. Andere Arten Polystigma enthalten das gelbe, nicht das rothe Carotin. Der Gallertpilz Diatola tremicata hat ein gelbes Carotin, 495—477, 459—445.

Endlich nennt Zopf [434] (Heft 1 p. 30) noch Trentepohlia Jolithus, das Veilchenmoos, mit dem Carotin: 488—473, 455—442.

Elfving [64, p. 57] erwähnt Saccharomyces glutinis mit rothem Farbstoff, der Bänder bei 630 und 480 zu haben scheint.

55. Eine Unzahl von Bacterien liefern Farbstoffe oder sind selbst gefärbt. Dabei hat sich in sehr vielen Fällen gezeigt, dass dasselbe Bacterium die verschiedensten Farbstoffe produciren kann, je nachdem, auf welchem Nährboden es gezüchtet wird, bei welcher Temperatur, ob mit oder ohne Zutritt von Licht usw. Die Untersuchung der Farbstoffe ist meist sehr unvollkommen, nur in den seltensten Fällen ist etwas über das Spectrum angegeben. — Ich stelle im Folgenden die Angaben zusammen, welche ich gefunden habe, muss aber vorausschicken, dass mir viel Litteratur nicht zugänglich gewesen ist.

Auché[1]) findet auf Sardinen einen Bacillus, der einen rothen Farbstoff producirt; derselbe ist in Alcohol rosa löslich, wird mit Säuren violett, mit Alcalien gelbgrün. Beim Abdampfen entsteht eine amorphe, in Wasser lösliche rothe Masse.

Baginsky[2]) beschreibt einen Bacillus, der in Gelatine erst einen grünen, dann rothen Farbstoff erzeugt. Der Farbstoff giebt zwei Absorptionsstreifen, die nach den gänzlich ungenügenden Angaben bei etwa 589—575 und 555—526 liegen mögen. Milch wird rothbraun gefärbt.

Chamot und Thiry[3]) beschreiben ausführlich die Erscheinungen des Bacillus polychromogenes, der von Macé[4]) endeckt, dann von Thiry[5]) näher untersucht war. Er liefert rothe, gelbe, grüne, blaue, violette Farben, aber

1) A. Auché, C. R. soc. biol. (10) 1. p. 18—21 (1894).
2) A. Baginsky, Deutsche Medic. Wochenschrift 15. p. 212—213 (1889).
3) E. M. Chamot and G. Thiry, Botanical Gazzette 30. p. 378—393 (1900).
4) E. Macé, Traité pratique de Bactériologie, 3. Aufl., p. 849—852 (1897)*.
5) G. Thiry, C. R. soc. biol. (10) 3. p. 885—886 (1896); Arch. de physiol. (5) 9. p 284—288 (1897).

es scheint, dass es sich immer um ein und dasselbe Pigment handelt. Am besten entwickelt sich die blaue Farbe auf Kartoffeln, die mit Calciumphosphat getränkt sind. Der Farbstoff ist nur in Wasser löslich, die Lösung zeigt ein Band etwa 650 bis 570, mit Maximum bei 594. Mit Säuren wird die Farbe violett, mit mehr Säure purpur, wobei das Band nach kürzeren Wellen rückt. Es liegt mit Salzsäure bei 608—532, Maximum 570. Laugen erzeugen violette Farbe, mit mehr Lauge erscheint wieder Blau, mit Ueberschuss Grasgrün mit rother Fluorescenz. Allmählich wird die Farbe gelb, geht aber durch Sauerstoff wieder in Blau über. Die violette Lösung giebt das Band 630—560, die grünen 640—570 mit Maximum bei 606. Der grüne fluorescirende Farbstoff erscheint am besten bei Kultur in Gelatine.

Cohn [54, 55] führt den Namen Hämatochrom für einen scharlachrothen Farbstoff ein, der sich bei Velvocinen, Protococcaceen, Palmellen, Chroolepus, Euglena sanguinea findet. Er sei in Aether und Alcohol löslich, werde mit Jod blau; es sei ein naher Verwandter des CP. Zopf [435] untersucht den Farbstoff bei Haematococcus pluvialis; er findet, dies sogen. Hämatochrom sei ein Gemisch zweier Carotine, eines gelben mit den Bändern 485—466, 451—437, und eines rothen mit Band bei F. — Ferner bespricht Cohn [56] verschiedene Bacterien, die gelbe und rothe Farbstoffe erzeugen, den rothen nennt er Bacteriopurpurin. Diesen Farbstoff, ebenso den von Euglena siehe bei den Thierfarbstoffen.

Dangeard[1]) beschreibt ein grünes Bacterium, ohne spectrale Angaben, welches er Eubacillus multisporus nennt.

Duncamp et Planchon[2]) beschreiben ein Bacterium, welches in Gelatine und Bouillon grünen Farbstoff und grüne Fluorescenz liefert, auf Kartoffeln goldgelbe und röthliche Farbe. Ohne Luft und Licht entstehen keine Pigmente.

Engelmann [70, 71] beschäftigt sich wiederholt mit Purpurbacterien. Ueber das Pigment, Bacteriopurpurin, siehe bei den Thierfarbstoffen.

Fawitzky[3]) bespricht den ziegelrothen Farbstoff, welchen Diplococcus pneumoniae in Bouillonculturen liefert.

Frick[4]) untersucht Sputa, die durch Spaltpilze grün gefärbt sind. Frische Kulturen sind grasgrün mit intensiver grüner Fluorescenz, alte Kulturen gelb bis braun. Der Farbstoff ist löslich in Wasser, namentlich in alcalischem, unlöslich in Alcohol, Aether, Chloroform; die Lösung zeigt keine Bänder. Er nennt den Pilz B. virescens.

In Milch tritt manchmal ein rother Farbstoff auf, welcher früher ebenso wie sogenannter Blutregen, Blut auf Brot usw., für ein Product von Monas prodigiosa gehalten wurde. Hueppe[5]) findet, dass es sich um ein besonderes

1) P. A. Dangeard, C. R. **112**. p. 251—253 (1891).
2) Ducamp et Planchon, C. R. soc. biol. (10) **1**. p. 266—267 (1894).
3) A. Fawitzky, Deutsches Arch. f. klin. Med. **57**. p. 166—224 (1896).
4) A. Frick, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **116**. p. 266—300 (1889).
5) F. Hueppe, Mittheilungen aus d. kais. Gesundheitsamte **2**. p. 309—371 (1894).

Bacterium handle, welches er Bact. lactis erythrogenes nennt. Grotenfeld[1]) untersucht die Verhältnisse näher, findet, dass im Allgemeinen ein gelber Farbstoff erzeugt wird, nur auf gewissen Nährböden ein rother. Für beide Farbstoffe findet er keine Lösungsmittel. Der rothe Farbstoff zeigt Absorption bei etwa 640—613 (sehr schwach), 573—554, 535—521, von 492 an. Grotenfeld untersucht noch ein anderes Bacterium (B. mycoides roseum), welches ein rothes Pigment liefert; es wurde von Scholl im Boden von Wiesbaden gefunden. Das Pigment ist in Wasser löslich, kann diesem durch Benzol entzogen werden. Es zeigt Absorption: 535—518, von 486 an. In der oben erwähnten Abhandlung bespricht Hueppe noch verschiedene pigmentbildende Bacterien, aber ohne spectrale Angaben.

Guignard et Sauvageau[2]) finden den Bacillus Chlororaphis, der einen smaragdgrünen Farbstoff in Krystallen erzeugt, während die Cultur fluorescirt. Die Krystalle sind nur in kochendem Alcohol löslich; mit schwachen Säuren werden sie blau, verschwinden dann aber schnell.

Griffiths [109a] erhält auf Knoblauch ein B. allii, das grünen Farbstoff erzeugt. Das Pigment ist löslich in Alcohol, erzeugt ein Band von D nach kurzen Wellen, ein zweites im Grün, Absorption von F bis zu Ende.

Jirou[3]) bespricht viele Bacterien, die fluorescirende Stoffe erzeugen; bis 1901 sollen deren schon 64 beschrieben sein. Nichts Spectrales.

Jumelle[4]) beobachtet ein Spirillum luteum, das einen citronengelben Farbstoff erzeugt.

Klein[5]) erhält von Spirillum rosaceum einen rothen Farbstoff, der nur in Kalilauge schwach löslich ist, ein Band bei D, vielleicht ein zweites im Grün zeigt.

Laurant[6]) bespricht das von Breunig[7]) gefundene rothe Bacterium von Kiel, welches auch farblos cultivirt werden kann.

Lecoq de Boisbaudran[8]) untersucht einen violetten Farbstoff, der sich durch Bacterien auf Kleister bildet. Das Pigment ist in Alcohol löslich, giebt ein diffuses Band 600—563, Maximum 581. Eine sehr dicke Schicht lässt nur Roth bis 670 gut hindurch, schwach bis 662 und eine Spur hinter 481.

Neelsen [230] untersucht den Farbstoff der sogen. blauen Milch. Er giebt ein Band auf D. Durch Kalilauge wird das Pigment rosenroth, absorbirt dann von D bis F, bei langer Einwirkung ziegelroth mit Band von E bis hinter F. Erdmann[9]) hatte den Farbstoff, der von Vibrio cyanogenus her-

1) G. Grotenfeld, Fortschr. d. Medicin 7. p. 41—46 (1889).
2) Guignard et Sauvageau, C. R. soc. biol. (10) 1. p. 841—843 (1894).
3) J. Jirou, J. de physiol. 3. p. 188—199 (1901).
4) H. Jumelle, C. R. 115. p. 843—846 (1892).
5) E. Klein, Quart. J. microsc. sc. (2) 15. p. 381—383 (1875).
6) E. Laurent, Ann. Instit. Pasteur 4. p. 465—483 (1890).
7) J. Breunig, Bacteriologische Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Kiel. Dissert. Kiel 1888 *.
8) Lecoq de Boisbaudran, C. R. 94. p. 562—563 (1882).
9) O. L. Erdmann, J. f. pract. Chem. 99. p. 385—407 (1866).

vorgebracht wird, für einen Anilinfarbstoff gehalten. Den Irrthum weist Neelsen nach. Auch Krukenberg[1]) äussert sich dagegen.[2]) Scholl[3]) findet, der Farbstoff gebe einen Absorptionsstreif, der zwischen C und D ziemlich intensiv beginnt, zwischen D und E allmählich verläuft.

Neumann[4]) bespricht verschiedene Fälle, wo Bacterien verschiedene Farbstoffe liefern.

Overbeck [239] erhält aus Micrococcus rodochrous Zopf ein orangegelbes Carotin mit Band 500—470, aus Micrococcus erythromyxa Zopf dasselbe und daneben einen wasserlöslichen gelben Farbstoff, der nur die kurzen Wellen absorbirt, stark blaugrün fluorescirt.

Prove[5]) zählt zahlreiche Bacterien auf, die gelbe Farbstoffe produciren. Er findet einen Micrococcus ochroleucus aus Harn, der einen gelben Farbstoff erzeugt, welcher in Alcohol löslich ist, in Wasser unlöslich. Die Lösung zeigt ein diffuses Band vor D und Absorption hinter F.

Schröter [317] untersucht den rothen Farbstoff von Monas (bacterium) prodigiosa. Er sei in Alcohol löslich mit orangerother Farbe, gebe ein Absorptionsband, werde mit Schwefelsäure Blau. Erdmann[6]) hatte dieses Pigment für Rosanilin gehalten. Helm [132] wies auf die chemischen Unterschiede der beiden Farbstoffe hin. Krukenberg[1]) bestreitet auch die Aehnlichkeit; der Farbstoff von Monas gebe drei Bänder, das erste hinter D, das zweite unmittelbar vor E, das dritte vor F. Griffiths [109] analysirt den Farbstoff, sieht ein Band im Grün, ein zweites im Blau. Schneider[7]) giebt eine Zeichnung des Spectrums, die unbrauchbar ist, da sie keine Andeutung der Wellenlängen enthält; jedenfalls ist sein Spectrum wieder ein anderes.

Schneider[7]) bespricht eine Anzahl von Bacterienpigmenten und zeichnet ihre Spectra nach einer willkürlichen Scala ohne die geringste Möglichkeit der Reduction auf Wellenlängen.

Sorby [360] erwähnt, Chlorococcum enthalte wenigstens 6 verschiedene Farbstoffe, blaues und gelbes CP, Xanthophyll, gelbes und orange Xanthophyll, Lichnoxanthin.

v. Wittich[8]) untersucht Euglena sanguinea, deren Farbstoff sich mit Aether ausziehen lässt. Wird er abdestillirt, so bleibt ein brauner Rückstand, der in Alcohol löslich ist; aus diesem bilden sich granatrothe Krystalle, die

1) C. Fr. W. Krukenberg, Vergleichend-physiologische Vorträge. Heidelberg bei Winter 1886. p. 108 ff.

2) Siehe dazu auch: F. Hueppe, Mittheil. a. d. kais. Gesundheitsamte 2. p. 309—371 (1894); Heim, Arbeiten a. d. kais. Gesundheitsamte 5. p. 518—536 (1889)*; Behr, Centralblatt f. Bacteriol. 8. p. 485 (1890)*; Gessard, Ann. Institut. Pasteur 5. p. 737—757 (1891).

3) H. Scholl, Fortschr. d. Med. 7. p. 801—815 (1889).

4) R. Neumann, Arch. f. Hygiene 30. p. 1—31 (1897).

5) O. Prove, Cohn's Beiträge z. Biol. d. Pflanzen 4. p. 409—439 (1884).

6) O. L. Erdmann, J. f. pract. Chem. 99. p. 385—407 (1866).

7) P. Schneider, Dissertation Basel (1894?): Die Bedeutung der Bacterienfarbstoffe für die Unterscheidung der Arten.

8) v. Wittich, Virchow Arch. f. pathol. Anat. 27. p. 573—575 (1863).

mit Schwefelsäure blau werden, während der Alcohol chlorophyllgrün zurückbleibt. Nach Bütschli [40] soll der rothe Farbstoff Bacteriopurpurin sein, was sicher falsch ist. Krukenberg[1]) findet, der Farbstoff sei ein Gemisch dreier: 1) ein gelber chlorophanartiger, 2) ein rother chlorophanartiger, 3) ein gelbgrüner, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct von CP. — Kutscher[2]) findet indessen keine Absorptionsbänder, sondern im Grün scharf beginnende continuirliche Absorption.[3]) — Salm-Horstmar[4]) hat viel früher den grünen Farbstoff von Euglena viridis untersucht, es sei wahrscheinlich kein CP.

Viron[5]) findet in Orangeblüthenwasser Farbstoffe, die durch Bacterien erzeugt sind, durch Micrococcus cyaneus von Schröter und durch Bacillus aurantii. Ein gelber Farbstoff wird Aurantio-luteïn genannt, ein grüner Aurantio-chlorin.

Zopf [429, 432] findet bei Bacterien Lipochrome, und zwar rothe bei Staphylococcus rhodochrous Z, Micrococcus apatelus Z, Micrococcus superbus Z. Bacterium egregium Z bildet ein gelbes Lipochrom, welches Bacteriaxanthin genannt wird; es giebt zwei Bänder, auf F und zwischen F und G.

Ueber den Bacillus pyocyaneus siehe den Abschnitt über Thierfarbstoffe.

56. Eine ungemein grosse Anzahl von Farbstoffen findet sich in den Flechten, theils sogenannte Flechtensäuren, die farblos, gelb oder roth sind, mit Alcalien Farbstoffe liefern, theils Carotine, theils andere Farbstoffe. Eine Zusammenstellung bis zum Jahre 1890 findet man von Zopf geschrieben in dem Handbuch der Botanik [432, p. 401], wo die Litteratur und die Namen nachzusehen sind. Ich will mich damit begnügen, einige weitere Litteratur anzugeben und die Namen der Farbstoffe aufzuführen.

Für weitere Litteratur siehe Zopf [441—450], Hesse [138], Bachmann [12].

Die Namen, welche Zopf in dem Handbuch und in seinen weiteren Arbeiten anführt, sind folgende: 1. Chrysophansäure, 2. Lecanorsäure = Orseille, 3. Erythrinsäure = Erythrin, 4. Usninsäure, 5. Evernsäure, 6. Vulpinsäure, 7. Patellarsäure, 8. Cetrarsäure, 9. Parellsäure, 10. Psoromsäure, 11. Lichesterinsäure, 12. Rocellinin, 13. Physodin, 14. Ceratophyllin, 15. Atranorsäure, 16. Icmadophilasäure, 17. Physcinsäure, 18. Picrochenin, 19. Calycin.

Später fügt Zopf noch hinzu: 20. Pinastrinsäure, 21. Callopisminsäure, 22. Placodinsäure, 23. Stictaurin (später gestrichen als Derivat von Pulvinsäure), 24. Rhodophyscin, 25. Endococcin, 26. Solarinsäure, 27. Rhizocarpsäure, 28. Pleopsidsäure, 29. Hämatomsäure, 30. Zeorin, 31. Placodin, 32. Stereocaulsäure, 33. Divaricatsäure, 34. Callopisminsäure, 35. Ramalsäure, 36. Barbatin-

1) C. Fr. W. Krukenberg, Vergleichend-physiol. Vorträge. Heidelberg bei Winter 1886, p. 122.

2) F. Kutscher, Zs. f. physiol. Chem. **24**. p. 360—363 (1898).

3) Vergleiche zu Bacteriopurpurin den Abschnitt über Thierfarbstoffe.

4) Salm-Horstmar, Pogg. Ann. **102**. p. 424—430 (1856).

5) L. Viron, C. R. **114**. p. 179—181 (1892).

säure, 37. Squamarsäure, 38. Placodiolin, 39. Gyrophorsäure, 40. Umbilicarsäure, 41. Salazinsäure, 42. Divaricatsäure, 43. Coccellsäure, 44. Sphaerophorsäure, 45. Fragilin, 46. Physodalsäure, 47. Caperatsäure, 48. Barbatinsäure, 49. Parmelinsäure = Lecanorsäure, 50. Olivitorsäure, 51. Epanorin, 52. Picrolicheninsäure, 53. Cetrarialsäure, 54. Thamnolsäure, 55. Destrictinsäure, 56. Diploicin.

Hesse findet noch: 57. Chrysocetrarsäure, 58. Acolsäure.

Bachmann fügt noch 17 Namen hinzu; die Stoffe, die er nur durch chemische Reactionen unterscheidet, sind wohl zum grossen Theil mit den schon genannten identisch. Spectroscopisch beschreibt er nur Arthoniaviolett, in Wasser löslich, zeigt drei Bänder: 6017—5845, 5561—5281, 5161—4953; in Alcohol: 5991—5784, 5525—5266, 5113—4862. Wenn die alcoholische Lösung schwach sauer gemacht wird, dann einige Tropfen Kalilauge zugefügt, wird sie blau, zeigt dann zwei Bänder: 6359—6010, 5814—5560.

Ausser den benannten Farbstoffen giebt es noch eine sehr grosse Anzahl unbenannter.

FÜNFTER ABSCHNITT.

Farbstoffe der Algen.

A. Geschichte der Forschung.

57. Den Schluss dieses Kapitels sollen die Algen bilden, welche unter anderen Lebensbedingungen, im Wasser, existirend auch andere Farbstoffe bilden.

Zuerst hat sich Kützing [173, p. 16; 174, p. 18] geäussert. Er sagt, die Pflanzen enthalten vier verschiedene Farbstoffe: 1. CP, d. h. denselben grünen Farbstoff, der sich in den Laubblättern findet; 2. Phycocyan oder Tangblau bei fast allen Oscillarien, Vaucherien, Lemania u. s. w. Der Farbstoff werde frei, wenn man die Pflanzen mit wenig Wasser gähren lässt; 3. Phycoerythrin, der rothe Farbstoff der Heterocarpeen; 4. Phycohämatin finde sich nur in Rytiphlaea tinctoria, ist wasserlöslich.

Ganz andere Bezeichnungen führt Nägeli [228] ein. Neben CP sei noch Phycochrom vorhanden, welches als blaugrünes Phycocyan (verschieden von dem Kützing'schen) und orangefarbiges Phycoxanthin auftreten könne. In den Diatomaceen sei ein besonderer Farbstoff, Diatomin. Endlich finde sich in einigen Algen, Porphyridium cruentum, Porphyra, Brangia, ein rother Farbstoff, wahrscheinlich derselbe, der in rothen Früchten und Blättern vorkomme, also Erythrophyll von Berzelius. In einer mir nicht zugänglichen Arbeit führt Fischer[1]) noch einen röthlich-gelben Farbstoff, Phycoerythrin, ein.

1) Fischer, Dissertation Bern 1853, erwähnt bei Cohn [54].

Hildebrand [139] findet im Chroolepus einen gelben Farbstoff in Tröpfchen. Rosanoff untersucht die Florideen [286, 287], welche je nach ihrem Standort sehr verschiedene Farbe haben können. Wasser entzieht ihnen einen rothen Farbstoff, der gelb fluorescirt, das Grün und manchmal einen Theil des Violett absorbirt. Es ist also offenbar noch ein Gemisch.

Cohn [54, 55] führt abermals neue Bezeichnungen ein: das Nägeli'sche blau-grüne Phycochrom, das Phycocyan Nägeli, sei noch zusammengesetzt aus CP und einem wasserlöslichen blauen Farbstoff, welchen er nun Phycocyan Cohn nennt. Sein Spectrum zeige Absorption bis E, aber darin bleiben zwei helle Streifen bei a (λ 719) und auf D. Die Lösung fluorescirt carminroth, wird durch Schwefelsäure farblos, durch Salzsäure blau, durch Salpetersäure violett oder rosa, durch Alcalien blassgelb. — Den rothbraunen Farbstoff der Florideen nennt Cohn Rhodophyll. Daneben findet er farblose Protinkrystalle in den Zellen, welche Cramer[1]) als Rhodospermin bezeichnet hatte. Klein [154] meint später, dieser Stoff bilde sich erst aus Phycoerythrin und einer eiweissartigen Substanz. Das Rhodophyll sei zusammengesetzt aus CP und einem wasserlöslichen rothen Farbstoff, welchen er Phycoerythrin Cohn nennt, welches wieder verschieden von dem Kützing'schen und von dem Fischer'schen Erythrin ist, aber identisch mit dem Stoff von Rosanoff. Viele Florideen enthielten aber Phycochrom statt Rhodophyll.

Den Farbstoff vieler brauner Algen, Diatomeen u. s. w. hat er schon früher[2]) Phäophyll genannt; er sei dem CP nahe verwandt. Endlich findet sich in Volvocinen, Protococceen, Palmelleen, Chroolepus, Euglena sanguinea ein scharlachrother Farbstoff, in Aether und Alcohol löslich, mit Jod blau werdend, welcher Hämatochrom genannt wird; auch er sei dem CP nahe verwandt.

Askenasy [8] beschreibt das Spectrum des Phycoerythrins, worunter er den Farbstoff von Rosanoff (und Kützing?) versteht. Es seien drei mit einander verbundene Absorptionsstreifen vorhanden: 576—560, 546—530, 512—496 (von mir berechnet), rothe Fluorescenz.

Ferner findet Askenasy in Peltigera canina einen Farbstoff, der zwei Absorptionsstreifen bei 620—587, 579—549 zeigt; der erste ist schwach, der zweite stark, die Lösung fluorescirt braungelb. In Collema plicatile ist auch ein wasserlöslicher Farbstoff mit granatrother Fluorescenz, den Streifen 620—587, 574 bis Ende, aber hier ist der zweite Streif schwach. Es sei also ein Gemisch zweier Farben, und in der That findet sich in dem Farbstoff einer Oscillaria nur der erste Streif 620—589, mit rother Fluorescenz.

In der Algengattung Ectocarpus findet Askenasy [9] CP und einen in sehr verdünntem Alcohol löslichen Farbstoff, der identisch sei mit dem der Diatomeen und des Fucus. Es wäre also etwa Phäophyll Cohn.

---

1) Cramer, Vierteljahrsschrift d. naturf. Ges. in Zürich. 7. (1861) *.

2) Cohn in Rabenhorst's Beiträgen zur Kenntniss der Algen, Heft 2, p. 19 *.

Kraus und Millardet [162] finden, dass das CP Cohn noch zusammengesetzt sei: durch Schütteln einer alcoholischen Lösung des grünen Farbstoffes von Oscillaria limosa mit Benzin wird das Benzin grün, der Alcohol gelb durch Phycoxanthin. Dies absorbire von grün an, zeige noch ein schwaches Band zwischen C und D, fluorescire ziegelroth, werde mit concentrirter Schwefelsäure erst grün, dann blau. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch von CP und Carotin. Auch das Diatomin Nägeli bestehe aus CP und Phycoxanthin.

Dann giebt Millardet [210] an, das Phäophyll Cohn bestehe aus CP, Phycoxanthin und einem dritten wasserlöslichen rothbraunen Farbstoff, der nicht fluorescirt: Phycophäin.

In seinem Buche über CP gibt Kraus [163] an, der grüne Farbstoff, den er und Millardet im Benzin abgeschieden habe, sei nicht das gewöhnliche CP der Pflanzen, sondern dadurch verschieden, dass Band IV, bei 540, sehr schwach sei und Band V, bei 500, nach kürzeren λ verschoben sei. Ebenso sei Phycoxanthin dem Xanthophyll sehr ähnlich, aber nicht identisch, da es noch ein Band bei etwa 505 habe.

58. Sehr viel complicirter liegen die Verhältnisse wieder nach Sorby. In einer ersten Abhandlung [354] sagt er, die Algen enthielten wenigstens vier in Wasser lösliche Farbstoffe, welche er mit W, X, Y, Z bezeichnet und durch oberflächliche Angaben der Absorption characterisirt. Sie bildeten die Phycoerythringruppe. Kützing's Phycoerythrin sei eine Mischung aller mit noch einem Farbstoff, ebenso Phycocyan Cohn.

In einer späteren Arbeit [355] zählt Sorby als in Wasser unlösliche Farbstoffe auf: Chlorofucin mit zwei Absorptionsstreifen im Roth, einem im Blau, rother Fluorescenz; Fucoxanthin mit zwei Absorptionsstreifen im Blaugrün; Phycocyan mit Absorptionsstreifen im Orange, rother Fluorescenz; Rosa (Pink) Phycocyan mit Absorptionsstreif zwischen Gelb und Grün, orange Fluorescenz; endlich die erwähnte Phycoerythringruppe. Noch später endlich [359] sagt Sorby, es gäbe sechs wasserlösliche Farbstoffe bei den Algen, nämlich:

Blaues Phycocyan, Absorptionsstreif 650, starke rothe Fluorescenz,
Purpurnes „ „ 621, „ rosa „
Davon giebt es zwei Arten.
Rosa Phycocyan, Absorptionsstreif 567, Fluorescenz unsicher,
Rosa Phycoerythrin, „ 569, starke orange Fluorescenz,
Rothes „ „ 497, keine Fluorescenz.

Reinke [264] findet im Phycoxanthin Kraus ausser den Bändern I, II und III von verunreinigendem CP vier Bänder, die Carotin characterisiren, von welchen das erste freilich noch mit dem schwächeren CP-Band IV zusammenfällt. Sie liegen z. B. bei Batrachospermum: 540—525, 500—480, 466—440, 430—400, bei einer Oscillarie: 540—530, 500—480, 460—440, 420—400. Reinke freilich nimmt an, auch die vier andern Steifen gehörten zum Farbstoff. Das Phycophäin aus Halidrys, Fucus, Laminaria u. s. w. zeigt

ganz dasselbe Spectrum; wenn man CP durch Schütteln mit Benzol daraus entfernt, so bleiben noch Band I und II des CP und die vier Carotinbanden. Reinke meint, auch hier gehörten die Bänder zusammen, er will also zwei nahe verwandte Farbstoffe unterscheiden, nennt sie Oscillarien-Phycoxanthin F und Fucus-Phycoxanthin G.

Eine sehr ausführliche Untersuchung der Süsswasseralgen liefert Nebelung [229], leider auch unter dem Einflusse Pringsheim's, mit Benutzung sehr dicker Schichten, so dass fast überall die Verunreinigung durch CP zum Vorschein kommt und die Schlüsse fälscht. Uebrigens findet er eine grosse Anzahl von Modificationen des Spectrums. Am entferntesten stehe das Spectrum des blauen Farbstoffs von Phormidium: 625—610, 570—560, die bei dickerer Schicht zusammenfliessen, und Endabsorption, die sich allmählich bis 490 erstreckt. Ausser allem Zusammenhang stehe der rothe Farbstoff von Porphyrium cruentum: 575—562, 550—540, 410 bis zu Ende. Rostafinski [289] findet, die Samen und Sporen vieler Chlorophyceen nehmen beim Uebergang in den Ruhezustand rothe Färbung an. Der Farbstoff absorbirt Roth und Violett, mit Schwefelsäure färbt er sich blau, welche Farbe beim Erwärmen nach vorhergehender Rothfärbung verschwindet. Dies habe schon de Bary[1]) beobachtet. Er nennt den Stoff Chlororufin; er komme in vielen Pflanzen und Blüthen vor, verbunden mit Xanthin. Hansen [119, 122] sagt, die Fucaceen enthielten dasselbe Chlorophyllgrün und Chlorophyllgelb, wie die Blätter, daneben einen braunen Farbstoff, das Phycophäin von Millardet. Nach seinen Zeichnungen berechne ich die Spectra: Grüner Farbstoff in Alcohol: 670—624, 610—583, 574—552, 538—517; gelber Farbstoff: 476—462, 452—436, 430—422, Endabsorption von 400 an. Phycophäin: 518—486, Endabsorption von 405 an.

Reinke [273] giebt Absorptionscurven für verschiedene Farbstoffgemische, die sämmtlich falsch zu sein scheinen, da mit dem Auge sichtbare Absorptionsbänder fehlen. Gleichzeitig findet Reinke, dass die extrahirten Farbstoffe andere Spectren geben, als die lebenden Pflanzen, dass also beim Extrahiren schon eine Veränderung des Farbstoffes eintrat.

59. Sehr eingehende Untersuchungen führt Schütt aus. In der ersten Abhandlung [319] beschäftigt er sich mit dem Phycophäin von Millardet. Dieser wasserlösliche rothbraune Farbstoff ergiebt bei photometrischer Messung langsam von Roth bis Violett wachsende Absorption, ohne Bänder. Bei Fucus vesiculosus stieg die Absorption im Blau wesentlich schneller, es scheint also noch ein zweiter Farbstoff vorhanden zu sein.

In zwei weiteren Arbeiten [330, 331] wird das Phycoerythrin oder Florideenroth untersucht. Es wird aus Ceramium rubrum und Dumontia filiformis mit Wasser ausgezogen, und zeigt im ersten Fall Bänder mit folgender Bezeichnung: II 620—590, III 570—550, IVa 540—520, IVb 505—485, im zweiten

1) de Bary, Ber. naturf. Ges. Freiburg 1856. p. 222 *.

Fall: Ia 660—630, sonst dasselbe, nur dass III und IVa zusammenfliessen. Dieser blaurothe Farbstoff, der α-Phycoerythrin genannt wird, fluorescirt äusserst intensiv orangegelb, das Fluorescenzlicht enthält die Wellen 590—560. Durch Alcohol oder Chlorbarium wird der Farbstoff gefällt und verändert in β-Phycoerythrin. Löst man dies wieder in Wasser, so ist die Farbe rein roth, es fehlt im Spectrum Band II, Band III ist schmäler und stärker geworden. Behandelt man α-Phycoerythrin mit Säuren, so tritt ebenfalls Fällung ein und Bildung von γ-Phycoerythrin. Dessen Farbe ist violettblau, zeigt nur noch die Bänder III und IVb, beide stark verbreitert etwa 600—540, 530—475. — Kali- oder Natronlauge zerstören das α-Phycoerythrin.

In einer letzten Abhandlung [322] werden die Peridineen untersucht. Man findet hier auch die ältere, mir zum Theil nicht zugängliche Litteratur besprochen. Bergh[1]) hatte angegeben, die Peridineen enthielten erstlich einen carminrothen, in Tropfen vorkommenden Farbstoff und einen braunen, den er für Diatomin hält. Nur mit letzterem beschäftigt sich Schütt, da die von ihm benutzten Peridineen ersteren nicht enthielten. — Sie geben an Wasser zunächst einen rothbraunen Farbstoff ab, welcher α-Phycopyrrin genannt wird; er zeigt Band I (690—640), II (620—600) des CP, dann wachsende Absorption vom Grün an, viel stärker, als bei CP. Der Stoff ist sehr leicht löslich auch in Alcohol, Aether, Benzol, wird durch letzteres dem Wasser entzogen mit gelblicher Farbe, wobei das Spectrum unverändert, nur die Grösse der Absorption gewachsen ist. — Kocht man die Peridineen in Wasser, so färbt es sich braungelb; der Farbstoff, β-Phycopyrrin, ist dem vorigen sehr ähnlich, nur die Absorption der kürzeren λ viel schwächer.

Werden die mit Wasser extrahirten Peridineen mit Alcohol behandelt, so färbt sich dieser roth wie Portwein durch einen Peridinin genannten Farbstoff. Er absorbirt das Roth bis etwa 650, dann wieder wachsend von etwa D an. In sehr concentrirten Lösungen tritt dazwischen noch ein Band 640—630 auf. — Behandelt man die Peridineen zu wiederholten Malen mit Alcohol, so wird der Extract immer mehr grün. Sie enthalten also noch einen dritten, in Alcohol schwerer als das Peridinin löslichen Farbstoff, welcher Peridineenchlorophyllin (der Autor nennt den reinen hypothetischen grünen Farbstoff der Blätter Chlorophyllin) genannt wird. Er zeigt stark das Band I des CP, schwach angedeutet Band II, geringe Absorption im Grün, Endabsorption im Blau.

Ein Versuch mit Diatomeen ergab endlich, dass sie keinen der aus Peridineen hergestellten Farbstoffe enthalten.

Molisch [214, 215] theilt mit, dass er Phycoërythrin in abgestorbenen Algen krystallisirt gefunden habe. Die Krystalle seien identisch mit Rhodospermin. Ferner stellt er Phycocyan Cohn krystallisirt her; die Krystalle sind prachtvoll indigoblau, quellen, sind eiweisshaltig.

---

1) R. S. Bergh, Morpholog. Jahrb. 7. (1882)*.

Von Zopf sind noch zwei Notizen zu erwähnen: Er weist darauf hin [435], dass Cohn mit Hämatochrom ganz verschiedenartige Farbstoffe bezeichnet habe, der Name also nichts Bestimmtes bedeutet. Er findet [442] in der Alge Polycystes ein Eucarotin, das Polycystin genannt wird. In Aether sind drei Bänder 510, 485, 455 vorhanden, in Petroläther, Alcohol und Chloroform nur zwei.

Endlich ist noch eine Abhandlung von Gaidukow [96] zu nennen. Die Alge Chromulina Rosanoffii enthält einen Farbstoff, der von den meisten für Diatomin gehalten werde, den Klebs[1]) Chrysochrom genannt hatte. Gaidukow findet darin CP, ein gelbes Mono-Carotin, 495—485, welches er Chrysoxanthophyll nennt, und einen wasserlöslichen Farbstoff, Phycochrysin, Spectrum: 585—575, von 425 an.

60. Es folgt nun wieder ein Verzeichniss der Algenfarbstoffe in alphabetischer Reihenfolge.

Chlorofucin, Sorby [355]. Er meint, in den Fuci und anderen Algen sei nicht CP, sondern ein anderer grüner Farbstoff, der nur durch eine Zeichnung ohne Wellenlängenangabe characterisirt wird. Auch Mac Munn[2]) giebt eine Zeichnung des Absorptionsspectrums von Fucus serratus und des Extractes daraus, also von Chlorofucin. Danach lese ich ab für die Pflanzen: Bänder 680—640, 625—612, 596—581, 557—538, von 524 an, für die Lösung: Bänder 662—638, 623—618, 606—591, 540—529, von 518 an.

Chlororufin, Rostafinski [289], in den Samen und Sporen vieler Chlorophyceen, absorbirt Roth und Violett, färbt sich mit Schwefelsäure blau.

Chrysochrom, Klebs[1]), Farbstoff aus der Alge Chromulina Rosanoffii.

Chrysoxanthophyll. Gaidukow [96]. Er findet, dass der vorige Stoff ein Gemisch sei aus CP, einem gelben Monocarotin, welchem er den Namen Chrysoxanthophyll giebt, Band 495—485, Endabsorption 440, und aus einem wasserlöslichen gelben Stoff mit Band 585—575, Endabsorption 425, den er Phycochrysin nennt.

Diatomin, Nägeli [228], der Farbstoff der Diatomaceen. Kraus und Millardet [162] finden, er sei zusammengesetzt aus CP und Phycoxanthin. Askenasy [8] meint, derselbe Stoff finde sich auch im Fucus und anderen Algen. Nach Bergh soll er auch in Peridineen vorkommen, was Schütt [322] widerlegt. — Kohl [160 p. 147] meint, Diatomin sei Carotin. Nach Klebs[1]) zieht Alcohol den Farbstoff mit gelber Farbe aus, dann färbt er sich grün.

Erythrophyll, Nägeli [228] meint, der rothe Farbstoff von Porphyridium cruentum und anderen sei derselbe wie in rothen Blättern und Früchten, und nennt ihn Erythrophyll.

Florideenroth, siehe Phycoerythrin.

---

1) G. Klebs, Zs. f. wiss. Zool. **55**. p. 353—445 (1892), siehe pag. 395.

2) C. A. Mac Munn, Phil. Trans. **176**. p. 641—663 (1886).

Fucoxanthin, Sorby [355 p. 461], kommt in Fucus und olivegrünen Algen vor, namentlich in den Melanospermae. Soll zwei Bänder, etwa bei 512 und 480 haben, nahe verwandt mit Xanthophyll sein.

Hämatochrom, Cohn [55] ein rothes Oel in Chlorophyceen und anderen Algen. Ist ein Gemisch von CP und verschiedenen Carotinen. Siehe dazu O. Bütschli, in Bronn, Klassen und Ordnungen des Thierreiches. Band 1. Leipzig bei Winter 1883—1887; Zopf [435].

Peridineenchlorophyllin, Schütt [322], zeige statt des Band I des CP ein sehr schwaches Band bei 640.

Peridinin, Schütt [322], Farbe von Portwein, absorbirt Roth, wenig gelb, dann beginnt die Absorption zu wachsen im Grün und nimmt im Blau rapid zu.

Phäophyll, Cohn [54, 55]. So wird der braune Farbstoff der Diatomeen Phäosporeen, Fucaceen genannt; er sei dem CP nahe verwandt. Millardet [210] sagt, er sei ein Gemisch von CP, Phycoxanthin und Phycophäïn. Reinke [273] macht bedenkliche photometrische Messungen an dem Cohn'schen Farbstoff. — Auch Sorby [350] spricht von Phaiophyll; es seien braune Farbstoffe, unlöslich in CS_2; vielleicht sei humus ein solcher Stoff. Von diesem Farbstoff, aus Fucus vesiculosus spricht auch Waterer.[1])

Phycochrom, Nägeli [228], Sammelname für Farbstoffe der Algen. Cohn [55] sagt, er sei bei den Oscillarineen zusammengesetzt aus CP und Phycocyan Cohn, bei den rothen Algen aus CP und einer rothen Modification des Phycocyans Cohn. Auch Askenasy [8] erklärt es für ein Gemisch, ebenso Kraus und Millardet [162].

Phycochrysin, Gaidukow [97], siehe Chrysoxanthophyll.

Phycocyan, Nägeli [228], der blaugrüne Farbstoff der Algen. Cohn [54, 55] benutzt denselben Namen in etwas anderem Sinne. Nach Molisch [215] ist der Stoff krystallisirt zu erhalten, indigoblau, löslich in Wasser, Glycerin, Alcalien, unlöslich in Alcohol, Aether, CS_2. Sorby [355][2]) sagt, es gäbe zwei Arten: Phycocyan und Rosa Phycocyan; ersteres habe ein deutliches Band im Orange, fluorescire roth, letzteres habe ein Band zwischen Gelb und Grün, fluorescire orange. Beide seien löslich in Wasser. Phycocyan Cohn sei eine Mischung beider.

Phycoërythrin, Cohn [55] oder Florideenroth. Kützing [173, 174] hatte früher den Namen Phycoërythrin für den Gesammtfarbstoff der Florideen eingeführt, der nach Cohn aus CP und Phycoërythrin Cohn besteht. — Askenasy [8] beschreibt das Spectrum des in Wasser löslichen Farbstoffes: Bänder 576—560, 546—530, 512—496 (von mir berechnet). — Pringsheim [253] findet, wie gewöhnlich, die CP-Bänder im Spectrum. — Reinke [273]

1) Waterer, Nat. **55** p. 508 (1897).

2) H. C. Sorby, siehe auch Monthly micr. J. **3**. p. 229 (1870), **6**. p. 124 (1871)*.

giebt die photometrisch bestimmte Absorptionskurve des Farbstoffes. — Auch Rosanoff[1]) und Sachse [297] beschäftigen sich mit demselben. Die ausführlichste neue Arbeit stammt von Schütt [320, 321]. Er findet in den wasserlöslichen Farbstoffen 4, resp. 5 Bänder, deren Wellenlängen schon gegeben sind. Ebenso ist schon gesagt, dass er neben diesem α-Phycoërythrin noch zwei chemisch erhaltene Producte als β- und γ-Phycoërythrin bezeichnet. — Molisch [214] findet in abgestorbenen Stücken von Nitophyllum punctatum rothe Krystalle, welche Phycoërythrin seien, und identisch mit dem von Cramer, Cohn, Klein beobachteten Rhodospermin. Sorby [355][2]) unterscheidet zwei Arten Phycoërythrin, welche offenbar etwas ganz anderes sind, als der bisher besprochene Stoff: Rosa Phycoërythrin zeige ein Band am gelben Ende des Grün, rothes Phycoërythrin ein Band am blauen Ende des Grün.

Phycophaeïn, Millardet [210], als Theil von Phäophyll Cohn. Reinke [264] findet, dass der Farbstoff keine Bänder habe, in dicker Schicht von 530 an die kürzeren Wellen absorbire. Auch Hansen [119] bestätigt die Existenz dieses wasserlöslichen Stoffes. Genauere photometrische Messungen über die Absorption liefert Schütt [319].

Phycopyrrin, Schütt [322], rothbrauner wasserlöslicher Farbstoff der Peridineen. Die beiden Arten, welche Schütt untersucht, und ihre Spectra sind bereits angegeben.

Phycoxanthin, Nägeli [228], Farbstoff der Oscillarien usw. Dann beschäftigt sich Askenasy [8] mit ihm; Kraus und Millardet]162] beschreiben ihn als gelb, ziegelroth fluorescirend, unlöslich in Wasser. Er zeige ein scharfes Band zwischen C und D, absorbire vom Grün an. In seinem Buche [163] giebt Kraus an, das Spectrum zeige Bänder: Ia 525—510—500, Ib 489—478—468, II 452—446—440, III 427 (von mir berechnet). Das Phycoxanthin von ihm und Millardet sei unrein gewesen.

Sehr eingehende Untersuchungen führt Reinke [264] aus. Der Farbstoff der Oscillarien zeige in dünner Schicht: 530—500, 485—470, 550—440, 425—400, in dicker Schicht noch: 670—655, 634—627, 590—580, welche als zu Phycoxanthin gehörig betrachtet werden. — Das Phycoxanthin aus Fucoideen zeigen andere Bänder in Roth, nämlich etwa: 640—625, 590—578. Daher meint Reinke, es gebe zwei Arten von Phycoxanthin, welche er Oscillarien-Phycoxanthin F und Fucus-Phycoxanthin G nennt. — Monteverde [217] sagt, das Phycoxanthin der Oscillarien sei von dem Xanthophyll unterschieden durch ein breites Band bei E (527) und F (486). — Nach Sorby [355] besitzt Phycoxanthin nur zwei Bänder bei 544 und 506 (von mir berechnet); es handelt sich also wieder um einen anderen Stoff.

Phycoërythrin, Kützing [173, 174], der rothe Farbstoff der Algen, Sammelname.

---

1) S. Rosanoff, Mém. soc. imp. des sc. nat. de Cherbourg **13**. p. 202 (1867) *.

2) H. C. Sorby, siehe auch Monthly micr. J. **6**. p. 124 (1871) *.

Phykohämatin, Kützing [173, 174], von ihm nur in **Rytiphlaea** tinctoria gefunden.

Phykokyan, Kützing [173, 184], Sammelname für die grünblauen **Farb**stoffgemische.

Rhodophyll, Cohn [55], das Farbstoffgemisch der Florideen.

Rhodospermin, Cramer[1]), rothe Krystalle, auch von Cohn [54] beobachtet, nach Klein [154] gleich Phycoërythrin.

1) Cramer, Vierteljahrschr. d. naturf. Ges. Zürich. **7.** (1861) *.

KAPITEL II.

DIE FARBSTOFFE VON BLUT, HARN, GALLE.

ERSTER ABSCHNITT.

Das Blut und seine Derivate.

A) Geschichte der Blutuntersuchung.

61. Die Thatsache, dass der Farbstoff des Blutes und seiner Derivate durch characteristische Absorptionsspectra ausgezeichnet ist, wurde merkwürdiger Weise erst im Jahre 1861 durch Hoppe-Seyler[1]) entdeckt. Er beschreibt in der ersten Abhandlung das zweibändrige Spectrum der Verbindung des Blutfarbstoffes mit Sauerstoff, des Oxyhämoglobin nach heutiger Bezeichnung, und meint, dasselbe trete in venösem Blute ebenso auf, wie in arteriellem. Er untersucht den Einfluss der Behandlung mit verschiedenen Gasen, findet, dass H_2S ein drittes Band hervorrufe, bemerkt ferner die Einwirkung von Säuren und Laugen, untersucht endlich das damals als Hämatin bezeichnete Derivat. — Aus dem folgenden Jahre stammt eine Notiz von v. Lang,[2]) dass die Blutkrystalle, welche Rollett aus gefrorenem Blute hergestellt hatte, dichroïtisch seien. — Dann findet Valentin,[3]) dass durch Einleiten von CO_2 in Blut ein besonderes Spectrum entstehe, ebenso durch Säuren. Das characteristische Band nennt er Säureband. Im Uebrigen bestätigt er als erster Hoppe's Oxyhämoglobinbänder.

Nun folgen mehrere Abhandlungen von Hoppe-Seyler. In der ersten[4]) findet er, das Band durch H_2S trete nur auf, wenn Sauerstoff zugegen sei. In der zweiten[5]) führt er für den Farbstoff den Namen Hämatoglobulin oder kürzer

---

1) F. Hoppe, Ueber das Verhalten des Blutfarbstoffes im Spectrum des Sonnenlichtes. Virchow Arch. f. path. Anat. **23**. p. 446—451 (1862).

2) A. Rollet, Versuche und Beobachtungen am Blute. Wien. Ber. **46**, II. p. 65—98 (1862).

3) G. Valentin, Einige neuere Beobachtungen über die Erkenntniss des Blutes durch das Spectroscop. Virchow Arch. f. path. Anat. **26**. p. 580—585 (1863); Ein durch die verschiedensten Säuren darstellbares Absorptionsband in dem Spectrum des Blutfarbstoffes. ibid. **27**. p. 215—217 (1863). — Siehe auch das für die damalige Zeit sehr gute Buch von Valentin: Der Gebrauch des Spectroscopes zu physiologischen und ärztlichen Zwecken. Leipzig u. Heidelberg bei Winter, 1863, 8°, 142 pp.

4) F. Hoppe-Seyler, Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf das Blut. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **1**. p. 433—434 (1863).

5) F. Hoppe-Seyler, Ueber die chemischen und optischen Eigenschaften des Blutfarbstoffes. Virchow Arch. f. path. Anat. **29**. p. 233—235 (1864).

Hämoglobin ein. Dies sei der einzige Farbstoff im Blut aller Wirbelthiere, sicher sei darin kein Hämatin enthalten, wie man früher angenommen. Dann beschreibt Hoppe-Seyler den Körper, den er später Methämoglobin genannt hat. Er ist bräunlich, bildet sich beim Aufbewahren von Hb[1]), oder wenn man dasselbe unter der Luftpumpe eintrockne, und sei durch ein Band zwischen C und D characterisirt. Durch ätzende Laugen werde Hb in den eiweissartigen Bestandtheil Globulin und den eisenhaltigen Farbstoff Hämatin (abgekürzt Ht) gespalten. Bei Gegenwart von HCl-Verbindungen werde Hb durch Eisessig in Globulin und Hämin gespalten, welches salzsaures Ht sei, — wie man später fand, eine unrichtige Ansicht. In einer weiteren Abhandlung[2]) scheint Hoppe der Entdeckung nahe zu kommen, dass Blut Sauerstoff aufnehmen und abgeben könne, ferner vermuthet er einen Zusammenhang zwischen Ht und Bilirubin, d. h. zwischen Blut- und Gallenfarbstoffen.

62. Angeregt durch die erste Arbeit von Hoppe-Seyler unternimmt im Jahre 1864 Stokes[3]) eine Untersuchung, und wir danken ihm eine ausserordentliche Förderung. Nachdem er einige der Beobachtungen von Hoppe bestätigt hat, findet er den Unterschied von arteriellem, d. h. sauerstoffhaltigem und venösem, d. h. sauerstofffreiem Blut, der Hoppe entgangen war, weil bei Berührung mit Luft letzteres in ersteres verwandelt wird. Wenn man aber dem sauerstoffhaltigen Blut alcalische Reductionsmittel zufügt — saure sind nicht zu brauchen, weil dabei Ht gebildet wird — bekommt man sofort einen dunkleren Farbstoff, der nur ein Absorptionsband zeigt. Stokes, welcher den von Hoppe eingeführten Namen Hb nicht kennt, nennt die beiden Farbstoffe Cruorine, und zwar den O-haltigen Scharlachcruorin, den an Sauerstoff ärmeren Purpurcruorin. — Dann beschäftigt sich Stokes mit Ht, welches durch Säuren aus Blutfarbstoff entsteht, braun gefärbt ist und im Spectrum vier Absorptionsbänder zeige. Es lasse sich fällen und in Alcali lösen, zeige dann zwei Bänder. Auch Ht sei der Oxydation und Reduction fähig; das oxydirte Product mit 4 Bändern wird braunes Ht genannt, das andere mit 2 Bändern reducirtes Ht oder rothes Ht. — Ferner findet Stokes, dass die Wirkung von CO_2 auf Blut nur die sei, dass der Sauerstoff verdrängt werde, also Scharlachcruorin in Purpurcruorin übergeht. Endlich bemerkt er, dass wenn man zur Reduction von Scharlachcruorin Schwefelammonium benutze, noch ein scharfes Absorptionsband im Roth entstehe.

63. Nun greift wieder Hoppe-Seyler die Untersuchung auf. Er bestätigt[4]) die wichtige Entdeckung von Stokes und führt für den sauerstoffhaltigen Farbstoff des arteriellen Blutes den Namen Oxyhämoglobin ein (ab-

1) Hb ist die meist benutzte Abkürzung für Hämoglobin. Im Weiteren sollen diese und andere Abkürzungen durchweg gebraucht werden.

2) F. Hoppe-Seyler, Virchow Arch. f. path. Anat. **29**. p. 597—600 (1864).

3) G. G. Stokes, On the reduction and oxydation of the colouring matter of the blood. Proc. Roy. Soc. **13**. 355—364 (1864), Phil. Mag. (4) **28**. p. 391—400 (1864).

4) F. Hoppe-Seyler, Ueber die optischen und chemischen Eigenschaften des Blutfarbstoffes. Zs. f. analyt. Chem. **3**. p. 432—439 (1864).

gekürzt Ohb oder O_2Hb geschrieben), während Hb nun für den sauerstoffarmen Farbstoff beibehalten wird. Es wird also nun von Ohb gesprochen, wo bis dahin Hoppe von Hb gesprochen hatte. Diese Aenderung hat in den nächsten Jahren vielfach zu Unklarheiten Veranlassung gegeben; manche Autoren haben Hb im alten Sinne beibehalten und sprechen von reducirtem Hb, worunter sie das neue Hoppe'sche Hb verstehen. So weiss man häufig nicht, was Hb bedeuten soll, ob Ohb oder Hb. Allmählich ist dann aber die neue Bezeichnungsweise von Hoppe allgemein angenommen worden. — Dieselbe Abhandlung enthält noch die Mittheilung, dass CO eine besondere Verbindung mit dem Blutfarbstoff bilde, Kohlenoxydhämoglobin (CO-Hb), deren Spectrum mit zwei Bändern ausserordentlich ähnlich dem von Ohb ist. Dann wird Ht untersucht; Hoppe meint, in alcalischer Cyankalilösung ein cyanwasserstoffsaures Salz von Ht zu erhalten. Eine Lösung von Ht in Schwefelsäure liefere eisenfreies Ht. In einigen weiteren Abhandlungen beschäftigt sich Hoppe-Seyler[1]) mit dem CO-Hb und dem schon oben erwähnten Stoffe, der nun Methämoglobin (Methb) genannt wird.

Aus dem folgenden Jahre haben wir eine Arbeit von Hermann,[2]) der eine Verbindung von NO_2 mit Hb findet; ferner eine Abhandlung von Kühne,[3]) welcher verschiedene der von Hoppe und Stokes gefundenen Thatsachen bestätigt, als neu hinzufügt, auch der Farbstoff der Muskeln sei Hb. Endlich tritt nun auch Sorby[4]) in die Reihe der Blutforscher ein unter Benutzung seines Microspectroscops. Er führt einen neuen Namen im Anschluss an Stokes ein: in eingetrocknetem Blut trete braune Farbe und ein neuer Stoff auf, der braunes Cruorin genannt wird; es sei entweder eine isomere Modification von Scharlachcruorin oder eine wasserhaltige Verbindung. Es handelt sich offenbar um Hoppe's Methb. Im übrigen werden 8 verschiedene Absorptionsspectra von Blutderivaten nach der Sorby'schen Scala[5]) beschrieben, namentlich mit Rücksicht auf gerichtliche Untersuchung.

64. Aus den nächsten Jahren haben wir eine ganze Anzahl von Arbeiten, welche sich auf die Einwirkung verschiedener Gase oder Reagentien auf Hb und Ht beziehen. Ein grosser Theil derselben ist von recht zweifelhaftem Werth. Die Autoren wollen alle möglichen Verbindungen gefunden haben, characterisiren dieselben aber nur durch das Absorptionsspectrum. Man müsste nun offenbar verlangen, dass dieses sehr genau und zuverlässig festgelegt

---

1) F. Hoppe-Seyler, Erkennung der Vergiftung mit Kohlenoxyd. Zs. f. anal. Chem. **3** p. 439—440 (1864). Ueber die Zersetzungsproducte des Hämoglobins, ibid. **3**. p. 430—443 (1864).

2) L. Hermann, Ueber die Wirkungen des Stickstoffoxydgases auf das Blut. Müller Arch. f. Anat. u. Physiol. 1865. p. 469—481.

3) W. Kühne, Ueber den Farbstoff der Muskeln. Virchow Arch. f. path. Anat. **33**. p. 79—94 (1865).

4) H. C. Sorby, On the application of spectrum analysis to microscopical investigations, and especially to the detection of blood-stains. Quart. J. of science **2**. p. 198—214 (1865); Chem. News **11**. p. 186—188, 194—196, 232—234, 256—258 (1865).

5) Siehe Bd. III. p. 66.

und mit den Spectren der schon bekannten Verbindungen verglichen werde. Allein das geschieht vielfach nicht. Nicht selten findet man nur eine Zeichnung ohne die Möglichkeit, sie auf Wellenlängen zu reduciren, in anderen Fällen sind ein oder zwei Fraunhofersche Linien nach der betreffenden Scala angegeben, was ebenso werthlos ist. Aber selbst wenn die Autoren genügende Angaben für die Umrechnung machen, geben sie nur die Grenzen der Bänder an, die doch ganz von der Concentration abhängen. Sie berücksichtigen ferner nicht, dass Beimischungen oder andere Lösungsmittel die Bänder verschieben können, dass z. B. durch Einwirkung verschiedener Säuren das „Säureband" recht verschiedene Lage erhält. So kommt es, dass vielfach als verschieden beschriebene Stoffe in ihren Spectren weniger differiren, als die Angaben verschiedener Beobachter für denselben Stoff. Der Leser kann sich daher kaum ein Urtheil bilden, welche von den Verbindungen wirklich existiren; zweifellos ist eine ganze Anzahl nicht vorhanden. Eine Kritik über die Angaben soll aber an dieser Stelle nicht geübt werden, vielmehr soll dieselbe erst bei der Zusammenstellung der beobachteten Spectra erfolgen.

65. Preyer[1]) versucht als erster den Blutfarbstoff in verschiedenen Blutproben quantitativ zu bestimmen. Die sehr rohe Methode beruht auf Folgendem: Concentrirte Blutlösung (O-Hb) lässt nur Roth hindurch, da die beiden Absorptionsstreifen im Grün und die blaue Endabsorption zusammengeflossen sind. Verdünnt man, so kommt ein Moment, wo man im Grün durchgehendes Licht sieht. Je mehr Wasser man beifügen muss, desto mehr Blutfarbstoff war vorhanden.

Hoppe-Seyler[2]) untersucht von Neuem die Einwirkung von H_2S auf Hb, Ohb und Ht. Es entsteht dabei eine später Sulf-Hb genannte Verbindung mit einem Band im Roth. Stärkere Einwirkung des Gases aber zerstört den Farbstoff, es entsteht ein olivengrüner, in dicken Schichten braunrother Körper ohne Absorptionsstreifen.

Um Ohb zu Hb zu reduciren, hatte man vielfach Schwefelammonium benutzt; Nawrocki[3]) bemerkt, dass bei längerer Einwirkung von viel Schwefelammonium ein anderes Resultat eintritt, es erscheint ein Band im Roth, welches schon Stokes erwähnt hatte.

Preyer[4]) meint Verbindungen von Cyankali und Cyanwasserstoff mit Hb nachweisen zu können; Nawrocki[5]) behauptet aber, es handle sich dabei

---

1) W. Preyer, Quantitative Bestimmung des Farbstoffes im Blute durch das Spectrum. Liebig's Ann. **140**. p. 187—200 (1866). Schon früher hat H. Schiff eine noch unvollkommnere Methode benutzt: Ber. chem. Ges. **4**. p. 474—475 (1871).

2) F. Hoppe-Seyler, Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Blutfarbstoff. Medic.-chem. Untersuchungen, p. 151—159 (1866).

3) F. Nawrocki, Ueber die optischen Eigenschaften des Blutfarbstoffes. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **5**. p. 177—180, 195—196 (1867).

4) W. Preyer, Beiträge zur Kenntniss des Blutfarbstoffes. Centrbl. f. d. med. Wiss. **5**. p. 259—260, 273—275 (1867).

5) F. Nawrocki, Beitrag zur Kenntniss des Blutfarbstoffes, ibid. **5**. p. 545—546 (1867).

um Verbindungen mit Ht. Koschlakoff mit Popoff[1]) und Bogomoloff[2]) untersuchen die Einwirkung von Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff auf O-Hb, Hb, CO-Hb, Ht, Popoff[3]) allein glaubt CO-Ht dargestellt zu haben.

66. Gamgee[4]) behandelt Blut mit den Nitriten von K, Na, Ag und Amyl; dabei tritt ein Band in der Gegend von 630 auf, welches sich durch Zusatz von Ammoniak noch etwa 600 verschiebt. Er meint, es handle sich um ein Nitrit-Hb. In der umfangreichen Arbeit bespricht Gamgee auch die bisherigen Kenntnisse über Blut; er nimmt die Existenz folgender Körper an: Hb, O-Hb, CO-Hb, N_2O_2-Hb, Cyanwasserstoff-Hb, Ht.

Eine unvollständige Uebersicht liefert auch Herapath[5]) mit kleinen Zeichnungen. Eine sehr vollständige Zusammenstellung der Absorptionsspectra mit Angaben nach einer reducirbaren Scala giebt Preyer[6]). Nachdem er zuerst O-Hb und Hb besprochen, wendet er sich zu der Einwirkung von Säuren und misst die Lage des „Säurebandes" für eine sehr grosse Anzahl von Säuren. Die Grenzen desselben schwanken zwischen 669 und 650 einerseits, 622 und 631 andererseits. Ferner wird Methb, welches durch schwache Säuren allein entsteht, Cyanwasserstoff-Hb und Cyanwasserstoff-O-Hb, CO-Hb, Ht in alcalischer und saurer Lösung besprochen.

Laschkewitz[7]) behauptet, es gebe keine Verbindung von Cyangas mit Blut, während Lankester[8]) für die Existenz von Cyanhämatin, Cyanhb und Cyanwasserstoffhb eintritt. Durch gleichzeitige Wirkung von Cyankali und Schwefelammonium soll eine besondere Verbindung entstehen, welche Cyanosulphäm genannt wird.

Sorby[9]) findet jetzt, dass sein braunes Cruorin identisch sei mit dem Product der Nitrite nach Gamgee. Das Methb von Hoppe und Preyer sei derselbe Stoff, noch gemischt mit Ht. Lankester[10]) dagegen hält Methb für

1) D. Koschlakoff u. L. Popoff, Ueber die Wirkung des Phosphorwasserstoffes auf Blut und seine Pigmente, Hämoglobin und Hämatin. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **5.** p. 403—405 (1867).

2) D. Koschlakoff und J. Bogomoloff, Wirkung des Ammoniaks, des Arsen- und Antimonwasserstoffs auf die Blutpigmente. ibid. **6.** p. 609—610, 627—629 (1868).

3) L. Popoff, Das CO-Hämatin. ibid. **6.** p. 657—658 (1868).

4) A. Gamgee, Researches on the blood. — On the action of nitrites on blood. Phil. Trans. **158**, II. p. 589—625 (1868).

5) W. Bird Herapath, On the use of the spectroscope and microspectroscope in the discovery of blood stains and dissolved blood and in pathological inquiries. Chem. News **17.** p. 113—115, 124—125 (1868).

6) W. Preyer, Ueber einige Eigenschaften des Hämoglobins und des Methämoglobins. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **1.** p. 395—454 (1868).

7) W. Laschkewitsch, Ueber die physiologische Wirkung des Cyangases. Müller Arch. f. Anat. u. Physiol. 1868. p. 649—654.

8) E. Ray Lankester, Ueber den Einfluss des Cyangases auf Hämoglobin nach spectroscopischen Beobachtungen. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **2.** p. 491—493 (1869).

9) H. C. Sorby, On some compounds derived from the colouring matter of blood. Quart. J. microsc. sc. **10.** p. 400—402 (1870).

10) E. Ray Lankester, Note on methaemoglobin. ibid. **10.** p. 402—405 (1870).

einen besonderen Stoff, Sorby's braunes Cruorin und die Producte von Gamgee seien Mischungen von Methb und O-Hb.

Valentin[1]) beschäftigt sich mit den spectroscopischen Erscheinungen an faulendem Blut; Lankester[2]) führt für die Verbindung mit Schwefelammonium, die ein Band im Roth, etwa 628—613, zeigt, den Namen Sulphhb ein. Campani[3]) behauptet, O-Hb sei spectral nicht von Carminlösung zu unterscheiden, Sorby[4]) bespricht die leichte Unterscheidbarkeit beider.

67. Es folgen nun zwei sehr wichtige Veröffentlichungen. Hoppe-Seyler[5]) bespricht in einigen Abhandlungen das O-Hb, aus welchem durch Einleitung von CO das CO-Hb, durch Einleitung von N das NO-Hb entstehe. Dann folgen Bemerkungen über Hb, Hämin und Ht; aus letzterem gewinnt er durch Schwefelsäure zwei Körper, welche er Hämatoporphyrin und Hämatolin nennt. Der erstere hat später grosse Bedeutung erlangt, insofern sich an ihm die Verwandtschaft mit den Chlorophyllfarbstoffen enthüllte. Der zweite soll ein eisenfreies Derivat von Hämatin sein. Hoppe sagt, der Farbstoff des Blutes werde durch Säuren und Alcalien bei Gegenwart von Wasser leicht zersetzt in Eiweissstoffe und einen Farbstoff, welchen er Hämochromogen nennt. Derselbe wandle sich mit O in Ht um, sei also der Stoff, den Stokes reducirtes Ht genannt hat. — Dann folgen Bemerkungen über Methb und die Verwandtschaft der Blut- und Gallenfarbstoffe.

Die zweite Veröffentlichung ist ein Buch von Preyer[6]): „die Blutkrystalle", in welchem alle bisher bekannten Producte des Blutfarbstoffes besprochen und ihre Absorptionsspectren abgebildet werden, nach willkürlicher, doch in Wellenlängen umsetzbarer Scala. Er nennt: O-Hb, Hb, Hämatoïdin, Hämochromogen, Cyanwasserstoff-Hb, Untersalpetersäure-OHb, CO-Hb, Methb, Schwefel-Hb, Ht, Hämin, O-Hämatinalcali, Cyanwasserstoff-OHb. Er führt eine Reihe neuer Namen ein: Hämathion, Hämatinin, Hämatoïn. — Diese Arbeit giebt eine ziemlich vollständige Uebersicht von Allem, was bis zum Jahre 1871, bekannt war und scheint den Eindruck erweckt zu haben, dass die Verhältnisse vollständig aufgeklärt seien; denn für eine ganze Reihe von Jahren hören die Arbeiten über Blutfarbstoffe ganz auf, um erst im Jahre 1876 von Neuem zu beginnen.

Und auch dann beschränken sich die Arbeiten meist auf die quantitativen Bestimmungsmethoden, welche theils chemisch — Bestimmung des Eisens —

1) G. Valentin, Histologische und physiologische Studien. Zs. f. Biologie **6**. p. 402—439 (1870).

2) E. Ray Lankester, Abstract of a report on the spectroscopic examination of certain animal substances. J. of anat. and physiol. **4**. p. 119—129 (1870).

3) G. Campani, Carattere spettroscopico della soluzione ammoniacale di carminio, di cocciniglia e di altre sostanze. Gazz. chim. Ital. **1**. p. 471—472 (1871).

4) H. C. Sorby, Blood-spectrum. Nat. **4**. p. 505, **5**. p. 7 (1871).

5) F. Hoppe-Seyler, Beiträge zur Kenntniss des Blutes des Menschen und der Wirbelthiere. Medic.-chem. Untersuchungen, p. 169—208 (1867), 366—385 (1868), 523—550 (1871).

6) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871 bei Mauke, 8°, 263 pp.

theils colorimetrisch, theils spectralphotometrisch ausgeführt werden. Ein Streit zwischen Gänge[1]) und Vogel[2]), ob Blut und Indigo spectroscopisch unterscheidbar seien, ist kaum erwähnenswerth. Sorby[3]) hebt hervor, dass dieselben Producte des Blutfarbstoffes bei verschiedener Herstellung etwas verschieden liegende Bänder zeigen — was doch nur ein Beweis der Unreinheit der Stoffe ist. — Vogel[4]) will Blut benutzen, um CO nachzuweisen, indem er Gase mit Blut schüttelt und das Auftreten des CO-Hb-Spectrums beobachtet, Hoppe-Seyler[5]) schlägt Hb als Reagens für freien Sauerstoff vor.

68. Eine umfangreiche Untersuchung liefert erst wieder Jäderholm[6]); er beschäftigt sich zunächst mit verschiedenen Lösungen von Ht. Die Lösung in Alcohol mit Schwefelsäure ist bräunlich; nach Preyer soll sich dabei Hämatin oder eisenfreies Hämatin bilden, was Jäderholm bestreitet. Nach Bemerkungen über Hämatoporphyrin und Hoppe's Hämochromogen, welches für Ht in saurer Lösung erklärt wird, folgen Angaben über das Verhalten von Methb. Jäderholm erklärt dies für ein höheres Oxydationsproduct des Hb als O-Hb, es sei ein Peroxyhb in saurer oder neutraler Lösung.

Diese Angabe, welche übrigens zuerst Sorby[7]) gemacht hatte, hat in den nächsten Jahren zu zahlreichen Bemerkungen und Untersuchungen Veranlassung gegeben. Hoppe hatte seit seiner Einführung des Namens wiederholt den Stoff erwähnt, war aber von der wirklichen Individualität nicht überzeugt.[8]) Jetzt[9]) ist er anderer Ansicht geworden; jedenfalls sei es kein Superoxyd, da es durch Einwirkung von Wasserstoff aus Palladium auf O-Hb entstehe. Methb werde[10]) bei Abwesenheit von Sauerstoff durch Säuren und Alcalien in Hämatin und Eiweiss zerlegt, wobei Fe als Oxyd vorhanden sei, während es in Hämochromogen, Hb und O-Hb als Oxydul stecke. Bei Spaltung von O-Hb entstehe Hämochromogen, O_2 und Eiweissstoff.

Wir wollen diesen Streit gleich bis zu seinem Ende verfolgen: zunächst nimmt Marchand[11]) eine vermittelnde Stellung ein, er meint, Methb sei ein

1) C. Gänge, Zur Spectroscopie der Blutfarbstoffe. Ber. chem. Ges. **9**. p. 833—835 (1876).

2) H. W. Vogel, Ueber die spectralanalytische Reaction auf Blut. ibid. **9**. p. 588—590 (1876); Zur Spectroscopie der Blutfarbstoffe. ibid. **9**. p. 1472—1473 (1876).

3) H. C. Sorby, On the evolution of Haemoglobin. Quart. J. microsc. sc. **16**. p. 76—85 (1876).

4) H. W. Vogel, Ueber die Nachweisung von Kohlenoxydgas. Ber. chem. Ges. **10**. p. 792—795 (1877), **11**. p. 235—237 (1878).

5) F. Hoppe-Seyler, Weitere Mittheilungen über die Eigenschaften des Blutfarbstoffes. Zs. f. physiol. Chem. **1**. p. 121—139 (1877/78); ibid. **2**. p. 425—426 (1878/79).

6) A. Jäderholm, Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Zs. f. Biologie **13**. p. 193—255 (1877).

7) C. A. Sorby, Quart. J. microsc. sc. **10**. p. 400—402 (1870).

8) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **1**. p. 121—139 (1877/78).

9) F. Hoppe-Seyler, Vorläufige Mittheilungen. ibid. **1**. p. 396—397 (1878).

10) F. Hoppe-Seyler, Weitere Mittheilungen über die Eigenschaften des Blutfarbstoffes. ibid. **2**. 149—155 (1878/79).

11) F. Marchand, Ueber das Methämoglobin. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **77**. p. 488—497 (1879).

Oxydationsproduct des Hb, enthalte aber weniger O als O-Hb. Dann verficht wieder Jäderholm[1]) seinen Standpunkt, und für ihn tritt auch Saarbach[2]) ein, während Hoppe-Seyler[3]) dabei bleibt, Methb sei eine Verbindung von Ht mit Eiweiss, nicht eine höhere Oxydationsstufe des O-Hb. Nun gelingt es Hüfner und Otto[4]) das Methb krystallinisch zu erhalten; damit ist entschieden, dass es kein Gemenge, sondern ein chemisches Individuum sei. Die Analyse führt sie zu der Vermuthung, dass es ebensoviel O enthalte, wie O-Hb, nur sei derselbe fester gebunden. Das wird im nächsten Jahre durch eine Untersuchung von Hüfner und Külz[5]) bestätigt, ebenso durch Otto[6]), später durch Lambling[7]).

Inzwischen hat Soret[8]) seine Absorptionsuntersuchungen im Ultraviolett begonnen, und findet für O-Hb ein Band bei h ($\lambda = 410$), später[9]) noch ein zweites bei etwa 329. Dieselben Bänder zeige auch CO-Hb. — Ferner wäre noch eine Abhandlung allgemeineren Inhalts von Valentin[10]) zu nennen, welcher den Unterschied zwischen O-Hb und CO-Hb nicht finden kann. Dann nimmt er an, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Blut entstehe Schwefel-Methb mit einem Band im Roth 648—612; Einleiten von Phosphor-, Arsen-, Antimon-Wasserstoff erzeuge ein Band 590—535. Ht zeige in keiner Lösung Absorptionsbanden.

69. Im Jahre 1884 beginnen Untersuchungen von Nencki und seinen Mitarbeitern, die sich bis in die neueste Zeit erstrecken und durch Verbindung von quantitativer Analyse und spectroscopischer Untersuchung ähnlich aufklärend gewirkt haben, wie die Forschungen von Schunck und Marchlewski für die Chlorophyllfarbstoffe. Ich will diese Untersuchungen erst weiterhin besprechen. Zunächst seien noch einige zweifelhafte Stoffe erwähnt. Krystalle von O-Hb werden durch Liegen, Trocknen, durch Alcohol verändert, es entstehen Pseudomorphosen, welche aber dieselbe chemische Zusammen-

---

1) A. Jäderholm, Ueber Methämoglobin. Zs. f. Biologie **16**. p. 1—23 (1880).

2) L. Saarbach, Ueber das Methämoglobin. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **28**. p. 382—386 (1882).

3) F. Hoppe-Seyler, Ueber das Methämoglobin. Zs. f. physiol. Chem. **6**. p. 166—174 (1882).

4) G. Hüfner u. J. Otto, Ueber krystallinisches Methämoglobin. Zs. f. physiol. Chem. **7**. p. 65—70 (1882); siehe auch ibid. **8**. p. 366 (1884).

5) G. Hüfner u. R. Külz, Ueber den Sauerstoffgehalt des Methämoglobins. ibid. **7**. p. 366—374 (1883).

6) J. Otto, Studien über Methämoglobin. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **31**. p. 245—267 (1883).

7) E. Lambling, C. R. soc. biolog. (8) **5**. p. 473—475 (1888).

8) J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par diverses substances. C. R. **86**. p. 708-711 (1878).

9) J. L. Soret, Sur le spectre d'absorption du sang dans la partie violette et ultraviolette. C. R. **97**. p. 1269—1270 (1883); Arch. des sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429—494 (1883).

10) G. Valentin, Histologische und physiologische Studien. 45. Die Orte und Breiten der Blutbänder. Zs. f. Biologie **18**. p. 173—219 (1882).

setzung und dieselben beiden Absorptionsstreifen, wie O-Hb zeigen. Nencki[1]) nennt den Körper Parahämoglobin.

Kühne[2]) hatte gefunden, der Farbstoff der Muskeln sei Hb. Mac Munn[3]) glaubt etwas anders zu finden: in den Geweben der Thiere befinde sich ein Farbstoff, den er Histohämatin nennt; eine Unterart desselben, die sich in den Muskeln vorfindet, bezeichnet er als Myohämatin und beschreibt dessen Absorptionsspectrum. In eineren weiteren Abhandlung sagt er,[4]) das Myohämatin sei mit Hb verwandt, aber nicht identisch, da bei verschiedenen chemischen Reactionen zwar sehr ähnliche, aber nicht identische Absorptionsspectra auftreten. Er unterscheidet dabei zwischen Myoht und modificirtem Myoht, von welchen beiden er nur letzteres herstellen kann. Levy[5]) wiederholt die Versuche von Mac Munn und kommt zu dem Resultat, dass das Myoht sich bei längerem Stehen bilde, ein Zersetzungsproduct von Hb sei, Hämochromogen. Die Spectra beider sind freilich nach seinen Angaben nicht ganz identisch. Darauf antwortet Mac Munn[6]), der Taubenmuskel frisch komprimirt zeige sofort das Spectrum von Myoht; auch manche Insecten enthielten Myoht, die gar kein Hb besitzen; endlich seien die beiden Absorptionsbänder von Myoht und Hämochromogen nicht nur durch ihre Lage, sondern auch durch ihre Structur verschieden, da das zweite Band des ersteren in der Mitte einen dunkleren Streif habe. Nun äussert sich auch Hoppe-Seyler[7]) sehr scharf gegen Mac Munn: bringe man einen Taubenmuskel in Kohlenoxyd, so verschwinde sofort das sog. Myoht-Spectrum und das CO-Hb-Spectrum erscheine; Mac Munn habe überall nur Gemische von Farbstoffen untersucht. Darauf erwidert Mac Munn[8]) mit vollem Recht, das sei kein Beweis gegen Myoht; auch aus Hb und Hämochromogen entstehen durch CO die gleichen Spectra, und doch seien die Stoffe verschieden.

Diese Discussion scheint mir keinen Beweis für oder gegen Myoht erbracht zu haben. Trotzdem findet man in manchen neueren Arbeiten und Lehrbüchern[9]) das Myoht entweder nicht erwähnt oder seine Existenz als widerlegt bezeichnet.

---

1) Br. Lachowicz u. M. Nencki, Ueber das Parahämoglobin. Ber. chem. Ges. **18.** p. 2126—2131 (1885); M. Nencki, Arch. f. exper. Pathol. **20.** p. 332—346 (1886).

2) W. Kühne, Ueber den Farbstoff der Muskeln. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **33.** p. 79—94 (1865).

3) C. A. Mac Munn, Researches on Myohaematin and the Histohaematins. Proc. Roy. Soc. **39.** p. 248—252 (1885); Phil. Trans. **177**, I. p. 267—298 (1886).

4) C. A. Mac Munn, Further observations on Myohaematin and the Histohaematins. J. of Physiol. **8** p. 51—65 (1887).

5) L Levy, Ueber den Farbstoff in den Muskeln. Zs. f. physiol. Chem. **13.** p. 309—325 (1889).

6) C. A. Mac Munn, Ueber das Myohämatin. ibid. **13.** p. 497—499 (1889).

7) F. Hoppe-Seyler, Ueber Muskelfarbstoffe. ibid. **14.** p. 106—108 (1890).

8) C. A. Mac Munn, ibid. **14.** p. 328—329 (1890).

9) Siehe z. B. O. Cohnheim, Chemie der Eiweisskörper. 2. Aufl. Braunschweig bei Vieweg & Sohn. p. 235.

70. Hämin galt damals als chlorwasserstoffsaures Ht, während es seitdem als Salzsäureester des Ht erkannt ist. Axenfeld[1]) will versuchen, auch die Verbindung des Ht mit HBr und HI herzustellen, und beschreibt die Spectra der entstehenden Producte in unverwerthbarer Weise. Dasselbe macht im nächsten Jahre Harris[2]) ohne Spectralangaben. Dass die Krystalle der Blutfarbstoffe pleochroitisch sind, hatten schon v. Lang und Preyer angegeben (siehe oben); eine genaue Untersuchung der Spectra bei Durchgang des Lichtes in verschiedenen Richtungen unternahm Ewald.[3]) Er beschreibt: Hb, O-Hb, Methb, Hämin, Hämatoïdin, Luteïn.

Von weiteren Arbeiten aus diesen Jahren seien noch genannt:

Linossier[4]) untersucht, ob Ht sich mit Gasen verbinden könne; er findet, dass eine solche Verbindung mit NO_2 existire, deren Spectrum allerdings sehr ähnlich dem von NO_2-Hb sei.

Eine Untersuchung von Bertin-Sans[5]) behandelt das Spectrum des Methb, welches damals — und auch heute — nicht ganz sicher ist; bald werden 4 Bänder angeführt, bald nur zwei, indem die beiden mittleren als von Resten von O-Hb stammend angesehen werden. Andere, wie z. B. eben Bertin-Sans — sagen, die mittleren Bänder hätten zwar die Lage der O-Hb-Bänder, aber andere Intensitätsverhältnisse. — Hoppe-Seyler[6]) kommt auf Hämochromogen und dessen Identität mit Stokes' reducirtem Ht zurück; es verbinde sich mit CO. Für den Blutfarbstoff der venösen Blutkörperchen schlägt er hier den Namen Phlebin, für den der arteriellen Arterin vor, ohne diese Vorschläge genügend zu begründen.

71. Ich kehre jetzt zu den wichtigen Untersuchungen zurück, welche mehr die chemische Analyse in den Vordergrund stellen, und dabei die Verwandtschaft des Blutfarbstoffes mit den Harn- und Gallenfarbstoffen klar gestellt haben. Die Analysen des Hb waren mehrfach versucht, konnten aber bei der ungeheueren Complicirtheit des Molecels nicht zu einwandsfreien Resultaten führen. Preyer hatte gefunden, Hb sei $C_{600}H_{960}N_{154}O_{179}S_3Fe$,

---

1) D. Axenfeld, Die Wirkung der Halogene auf das Hämin. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **23**. p. 833—835 (1885).

2) V. D. Harris, Report on some of the compounds of haematin: namely, the hydrochlorate, hydrojodate, and hydrobromate. Brit. medic. J. 1886, 2. p. 103—104.

3) A. Ewald, Polari-spectroscopische Untersuchungen an Blutkrystallen. Zs. f. Biologie **22**. p. 459—478 (1886).

4) G. Linossier, Sur une combinaison de l'hématine avec le bioxyde d'azote. Bull. soc. chim. de Paris **47**. p. 758—760 (1887); C. R. **104**. p. 1296—1298 (1887).

5) H. Bertin-Sans, Sur le spectre de la méthémoglobine acide. C. R. **106**. p. 1243—1245 (1888). Siehe auch das Buch von Bertin-Sans: Études sur la méthémoglobine. Paris 1888 bei Baillière et fils. 8°, 124 pp. Man findet dort eine sehr vollständige Angabe der Litteratur bis zu diesem Jahre und eine gute Darstellung der historischen Entwickelung der Kenntnisse über Methb.

6) F. Hoppe-Seyler, Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften der Blutfarbstoffe. Zs. f. physiol. Chem. **13**. p. 477—496 (1889).

während Jaquet[1]) angiebt: $C_{758}H_{1203}N_{195}O_{216}S_3Fe$ mit dem Molekulargewicht 16 669. Es ist klar, dass es viel zweckmässiger ist, zunächst einmal den Eiweisskörper abzuspalten und den Farbstoff allein zu untersuchen. Dies Verfahren schlagen Nencki und Sieber[2]) ein.

Hb wird durch Alcohol, verdünnte Säuren und Alcalien zersetzt, wobei schliesslich Ht entsteht — nach Hoppe-Seyler wird zuerst Hämochromogen abgespalten, welches dann unter Einfluss des Luftsauerstoffes in Ht übergeht. Durch Salzsäure entstehen aus dem Blut die sogen. Teichmann'schen Krystalle, welche Hoppe-Seyler und andere für salzsaures Ht halten, das Hämin genannt wurde. Aus Hämin stellen Nencki und Sieber Ht her, und finden dessen Zusammensetzung zu $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird dem Ht das Fe entzogen, es bildet sich der Körper, welchen Hoppe Hämatoporphyrin (Htp) genannt hat. Für ihn finden sie: $C_{32}H_{32}N_4O_5$.

Schon Hoppe-Seyler[3]) hatte auf Ht reducirende Agentien wirken lassen und gemeint, Bilirubin erhalten zu haben. Sie finden, dass bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure hauptsächlich ein Körper entstehe, den sie Hexahydrohämatoporphyrin nennen, welcher $C_{32}H_{38}N_4O_5$ sei. Daneben entsteht noch ein Farbstoff mit den Eigenschaften des Urobilins. Bilirubin sei $C_{32}H_{36}N_4O_6$ Urobilin $C_{32}H_{40}N_4O_7$. Den Zusammenhang zwischen Blut- und Gallenfarbstoff zeigt die Gleichung

$$\underset{\text{Hämatin}}{C_{32}H_{32}N_4O_4Fe} + 2H_2O - Fe = \underset{\text{Bilirubin}}{C_{32}H_{36}N_4O_6}$$

Zu abweichenden Resultaten kommt Le Nobel.[4]) Durch Einwirkung von Sn oder Zn auf Ht in angesäuerter alcoholischer Lösung erhält er Htp; aus diesem oder direkt aus Ht stellt er weiter einen Körper dar, der Hämatoporphyroïdin genannt wird, und aus allen dreien kann er das Urohämatin von Mac Munn[5]) erhalten, mit fünf Absorptionsbanden; er nennt diesen Körper Isohämotoporphyrin. Endlich entsteht ein Stoff, welcher mit Urobilin einige Eigenschaften gemein habe, aber nicht identisch sei; er nennt ihn Urobilinoïdin. Dieser Stoff lässt sich leicht in Isohtp und Hexahydrohämatoporphyrin umwandeln.

Nun stellen Nencki und Sieber[6]) Htp aus Hämin durch Bromwasser-

---

1) A. Jaquet, Beiträge zur Kenntniss des Blutfarbstoffes. Zs. f. physiol. Chem. **13.** p. 289—296 (1890).

2) M. Nencki und N. Sieber, Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Arch. f. exper. Pathol. **18.** p. 401—422 (1884). Ueber das Hämin. ibid. **20.** p. 325—332 (1886).

3) F. Hoppe-Seyler, Ber. chem. Ges. **7**, II. p. 1065—1066 (1874); Pflüger Arch. f ges. Physiol. **10.** p. 208—211 (1875).

4) C. Le Nobel, Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Hämatin und das Vorkommen der Reductionsproducte im pathologischen Harne. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **40.** p. 501—523 (1887).

5) Siehe darüber den zweiten Abschnitt, über die Harnfarbstoffe.

6) M. Nencki und N. Sieber, Ueber das Hämatoporphyrin. Arch. f. exper. Pathol. **24.** p. 430—446 (1888).

stoff in Eisessig her. Die Analyse dieses Körpers ergiebt $C_{16}H_{18}N_2O_3$, also einen mit Bilirubin isomeren Körper. Die alcoholische sowie alcalische Lösung zeigt die vier Absorptionsbänder, welche Hoppe und Le Nobel für Htp angegeben, Lösungen mit Mineralsäuren nur zwei Bänder. Das salzsaure Htp erhalten sie in Krystallen; getrocknet und in Alcohol gelöst zeigt es die fünf Bänder des Isohämatoporphyrins, mit Säuren wieder die zwei Bänder. Das mit HBr erhaltene Htp stimmt sonst mit dem durch Schwefelsäure erhaltenen überein, letzteres scheint ein Anhydrid des ersteren zu sein. — Aus Htp in saurer Lösung entsteht durch nascirenden Wasserstoff ein dem Urobilin sehr ähnlicher Körper, der in saurer Lösung den Urobilinstreifen zwischen Grün und Blau zeigt. — Htp ist ein Abkömmling des Pyrrols.

72. Auch Filehne[1]) erhält durch Reduction von Hb oder Ht mit Phenylhydrazin gelbe und rothe Stoffe, die mit salpetriger Säure dieselben Farbenreactionen geben, wie Bilirubin, also die Verwandtschaft von diesem mit Hb nahe legen.

Von weiteren Untersuchungen aus dieser Zeit über die Blutfarbstoffe seien noch folgende erwähnt: Bohr[2]) findet, Hb verbinde sich nicht immer grade mit O_2 zu Ohb, sondern es gebe auch Zwischenstufen zwischen Hb und Ohb; er unterscheidet drei Arten, β-, γ-, δ-Ohb. In ähnlichem Sinne findet Siegfried,[3]) dass ein Theil des O von Ohb leichter abzutrennen sei; er nennt ihn „beweglichen Sauerstoff"; nach seiner Abtrennung bleibe Pseudohb zurück. Ihm stimmt im Wesentlichen Novi[4]) zu. Spectral sollen sich diese an Sauerstoff verschieden reichen Verbindungen nicht unterscheiden.

73. Eine ganze Anzahl von Arbeiten ruft das Methb hervor. Araki[5]) findet, dasselbe entstehe 1) durch Eintrocknen von Ohb in dünner Schicht an der Luft; 2) durch Behandlung von Ohb mit oxydirenden Stoffen, z. B. Ferricyankalium, Nitriten, Permanganaten und durch H in statu nascendi; 3) durch Wirkung von Substanzen, welche die rothen Blutkörperchen auflösen, in den Blutgefässen des lebenden Organismus. Die wässrige neutrale oder schwach saure Lösung sei characterisirt durch den Absorptionsstreifen 648—629. Von den drei weiteren, dem Methb zugeschriebenen Streifen gehören die beiden ersten wahrscheinlich zu noch nicht zersetztem Ohb. — Durch Einleiten von SH_2 und O in Blutlösungen entstehe Schwefel-Methb, welches durch Natronlauge in Hämochromogen übergeführt werde. — Zu etwa dem gleichen

---

1) W. Filehne, Ueber die Umwandlung des Blutfarbstoffes in Gallenfarbstoffe. Beilage z. Centrbl. f. klin. Medic. 1888, Nr. 25. p. 40. Für die Wirkung von Phenylhydrazin, siehe auch G. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **9**. p. 34—39 (1884).

2) Chr. Bohr, Sur les combinaisons de l'hémoglobine avec l'oxygène. C. R. **111**. p. 195—197 (1890); Skandin. Arch. f. Physiol. **3**. p. 76—100 (1892).

3) M. Siegfried, Ueber Hämoglobin. Dubois Arch. f. Physiol. 1890. p. 385—400.

4) Ivo Novi, Die Methode von Schützenberger-Siegfried zur Bestimmung des beweglichen Blutsauerstoffes. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **56**. p. 289—303 (1894).

5) Trasaburo Araki, Ueber den Blutfarbstoff und seine näheren Umwandlungsproducte. Zs. f. physiol. Chem. **14**. p. 405—415 (1890).

Resultate in Bezug auf das Spectrum gelangt Dittrich[1]); nur der erste Streif von 660—606, Maximum 632, sei deutlich, der zweite sehr undeutlich, einen dritten und vierten findet er nicht. Eingehender beschäftigt er sich mit der Entstehung des Methb; es werde gebildet 1) durch oxydirende Substanzen, wie Ozon, Jod in Jodkalilösung, Natriumhyposulfit, Chlorate, Nitrite, Nitrate usw., 2) durch reducirende Substanzen, wie nascirenden Wasserstoff, Pyrogallol, Hydrochinon usw., 3) durch weder oxydirende noch reducirende Körper, wie Salze des Anilins, Toluidins usw. Jedenfalls stimmt er Hüfner, Otto und Külz zu, dass die Bildung aus Ohb kein Oxydationsvorgang sei.

In demselben Jahre erscheint eine Arbeit von v. Vorkampff-Laue,[2]) welcher zwei Arten von Methb unterscheiden will, oxydatives und reductives, die freilich dasselbe Absorptionsspectrum haben, sich aber chemisch anders verhalten: das reductive lasse sich durch oxydirende Stoffe, wie Ferricyankalium, in eine rothe Substanz umwandeln, welche die Streifen des Ohb zeige, das oxydative nicht. Dagegen färbt sich das oxydative Methb roth durch Zusatz von reducirenden Substanzen, wie K oder Na nitrosum, und zeigt dann die beiden Streifen des Ohb. Dieser Körper sei aber nicht Ohb, er nennt ihn Nitrosomethb. Den rothen Farbstoff des gepökelten, d. h. mit Salpeter behandelten Fleisches hält der Verfasser auch für einen besonderen und nennt ihn „Schinkenfarbstoff".

Menzies[3]) sagt, die Stoffe, welche Methb aus OHb erzeugen, liefern bei stärkerer Einwirkung Ht. Im Spectrum des Methb seien vier Bänder sichtbar, von welchen aber nur das erste bei 630 characteristisch ist, die beiden folgenden 579 und 541 vielleicht Ohb angehören, das vierte bei etwa 500 schlecht zu sehen sei, da hier Ht absorbirt. Das erste Band sei in seiner Lage sehr variabel, zwischen etwa 630 und 650. Durch Natriumfluorid entsteht aus Ohb ein Methb, welches ein erstes Band bei 612, das vierte bei 500 zeigt. — In einer zweiten Abhandlung[4]) bespricht Menzies noch das durch Säuren erzeugte Methb; bei ihm hänge die Lage des ersten Bandes von der Natur und Menge der Säure ab. Mit Spuren von Säuren liege es bei 630, mit mehr Säure bei 642, falls Essigsäure, Oxalsäure, phosphorige Säure verwendet werde, mit Mineralsäure verschiebe sich das Band bis 650.

74. Harnack[5]) bestreitet, dass durch Säuren Methb gebildet werde, es sei ein anderer Stoff, welchen er Acidhb nennt. Im Methb, das durch Oxydationsmittel erhalten, liege das Band bei 656—536, in Acidhb bei 667—650. (Die Zahlen sind von mir nach den nicht recht genügenden Angaben berechnet.)

---

1) P. Dittrich, Ueber methämoglobinbildende Gifte. Arch. f. exper. Pathol. **29**. p. 247—281 (1892).

2) A. von Vorkampff-Laue, Beiträge zur Kenntniss des Methämoglobins und seiner Derivate. Dissert. Dorpat 1892, bei Schnakenburg.

3) J. A. Menzies, On methaemoglobin. J. of physiol. **17**. p. 402—414 (1895).

4) J. A. Menzies, On the action of certain acids on blood pigment. J. of Physiol. **17**. p. 415—422 (1895).

5) E. Harnack, Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und der Säuren auf den Blutfarbstoff. Zs. f. physiol. Chem. **26**. p. 558—585 (1899).

Acidhb sei sehr geneigt zu weiterer Zersetzung, wobei zunächst Ht auftrete. — Ich sehe nicht, dass Harnack irgend einen Beweis für die Annahme eines besonderen Stoffes Acidhb ge iefert hat. Nicht nur nach den eben erwähnten Angaben von Menzies, sondern auch nach den viel älteren von Preyer und Anderen liegt das Band des mit Säuren erzeugten Methb durchaus nicht immer an derselben Stelle, sondern hat alle möglichen verschiedenen Lagen je nach der Säure. Wie weit dabei die Anwesenheit dieser Säuren nach der Kundt'schen Regel einwirkt, ist nicht bekannt; jedenfalls könnte man mit demselben Recht, mit dem Harnack Methb und Acidhb unterscheiden will, auch ein Dutzend verschiedener Stoffe annehmen. Die graduellen Verschiebungen des Bandes sagen hier offenbar gar nichts aus; ein neuer Name wäre nur berechtigt gewesen, wenn Harnack auf chemischem Wege die Existenz eines neuen Stoffes nachgewiesen hätte, wovon indessen keine Rede ist.

Auch weiterhin hat das Methb Veranlassung zu Arbeiten gegeben. Ich nenne v. Zeynek[1]) und Hüfner[2]), endlich Kobert[3]), dessen Angaben indessen etwas bedenklich erscheinen. Das Spectrum des Methb zeige 6 Absorptionsstreifen, die alcalische Lösung 3. Er nimmt die Existenz von Acidmethb, Photomethb (siehe folgende Seite) und zahlreichen Verbindungen an, nämlich mit Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2 Methb), mit Cyanwasserstoff (CNH Methb), mit Nitriten (Nitrit-Methb), mit Schwefel (SMethb), welches verschieden von Sulfhb sei.

75. Wir sahen, dass zuerst Soret Absorptionsbanden im Ultraviolett gefunden hatte. Weitere Untersuchungen beginnen in dieser Zeit; es sind zu nennen: D'Arsonval[4]), Grabe[5]), Gamgee[6]), C. A. Schunck[7]), Marchlewski[8]), endlich eine, nach den veröffentlichten Photographien zu schliessen, wohl ziemlich werthlose Arbeit von Hiller[9]).

---

1) R. v. Zeynek, Neue Beobachtungen und Versuche über das Methämoglobin und seine Bildungsweise. Engelmann Arch. f. Physiol. 1899. p. 460—490.

2) G. Hüfner, Nachträgliche Bemerkungen zu Dr. v. Zeynek's Versuchen, die die Bildung des Methämoglobins betreffen. Engelmann Arch. f. Physiol. 1899. p. 491—499.

3) R. Kobert, Beiträge zur Kenntniss der Methämoglobine. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **82**. p. 603—630 (1900).

4) A. d'Arsonval, Photographie des spectres d'absorption de l'hémoglobine. Arch. de physiol. norm. et path. (5) **2**. p. 340—346 (1890).

5) H. Grabe, Untersuchungen des Blutfarbstoffes auf sein Absorptionsvermögen für violette und ultraviolette Strahlen. Dissert. Dorpat 1892, bei Mattiesen; Zs. f. anal. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).

6) A. Gamgee, On the absorption of the extreme violet and ultraviolet rays of the solar spectrum by haemoglobin, its compounds, and certain of its derivatives. Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276—279 (1896); auch Arch. sc. phys. et nat. (3) **34**. p. 585—588 (1895).

7) C. A. Schunck, A photographic investigation of the absorption spectra of chlorophyll and its derivatives in the violet and ultraviolet region of the spectrum. Proc. Roy. Soc. **63**. 389—396 (1898).

8) L. Marchlewski, On chlorophyll derivatives. Bull. internat. acad. de Cracovie 1902. p. 1—6; Phylloporphyrin and mesoporphyrin, a comparison. ibid. 1902. p. 223—226.

9) R. Hiller, Die Absorptionsstreifen des Blutes und seiner Derivate im Ultraviolett. Dissert. Rostock 1904, bei Boldt, 31 pp.

Der durch Stokes reducirtes Ht benannte Stoff war von Hoppe-Seyler als Hämochromogen bezeichnet worden. Bertin-Sans und Moitessier[1]) finden, dass sie durch Reduction von Ht — oder wie es auch genannt wird — Oxyhämatin, einen Farbstoff erhalten können, der nur ein Band bei 656 gebe; diesen nennen sie nun reducirtes Ht.

Szigeti[2]) beschäftigt sich mit den Cyanverbindungen. Von Hoppe-Seyler war ein Stoff als Cyan-Ht beschrieben, von Preyer ein Cyanwasserstoff-Hb und ein Cyanwasserstoff-Ohb, von Kobert endlich ein Cyan-Methb. Szigeti findet, das Cyanwasserstoff-Hb sei Hämochromogen, die drei anderen Stoffe seien identisch, Cyanhämatin. Dieses entstehe nur in vitro, nicht im lebenden Organismus bei Vergiftung mit Blausäure oder Cyankali. Lewin[3]) dagegen sagt, Blut erleide keine spectroscopisch nachweisbare Veränderung unter Einwirkung von Blausäure. „Es giebt kein spectroscopisch erkennbares Cyanmethb oder Cyanht."

Bock[4]) findet, dass Methb sich im Licht verändere, der Streif des Methb im Roth verschwinde, es trete ein Band bei 535 auf. Diesen Körper nennt er Photomethb. Haldane[5]) zeigt aber, dass dies nichts anderes ist, als Cyanmethb von Kobert, dadurch entstanden, dass Bock sein Methb mit Ferricyankalium hergestellt habe, von dem Reste zurückgeblieben waren. Haldane protestirt hier auch gegen die von Szigeti behauptete Identität von Cyanmethb und Cyanhämatin. Die Spectra seien zwar sehr ähnlich, aber die chemischen Reactionen verschieden. Zu dem gleichen Resultat kommen Ziemke und Müller[6]): Photomethb sei Cyanht. Auch sie treten für eine zweite Cyan-Verbindung ein, welche sie aber Cyanhämochromogen nennen.

Arnold[7]) meint, von Ht sei nur alcalische und saure Lösung untersucht, er will eine neutrale Lösung herstellen. Dazu neutralisirt er eine alcoholische stark mit Kalilauge versetzte Lösung von Ht, erhält rothe Lösung mit zwei Banden, welche neutrales Ht sei. Van Klaweren[8]) untersucht den Stoff, er sei eisenhaltig, also kein Ht, sondern dem Hb sehr ähnlich. Er schlägt den Namen Kathb vor.

1) H. Bertin-Sans et J. Moitessier, Oxyhématine, hématine réduite et hémochromogène. C. R. **116**. p. 401—403 (1893).

2) H. Szigeti, Ueber Cyanhämatin. Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medic. (3) **6**. Supplementhft. p. 9—35 (1893).

3) L. Lewin, Lehrbuch der Toxikologie, 2. Aufl. Wien bei Urban u. Schwarzenberg 1898. Siehe p. 164.

4) J. Bock, Ueber eine durch das Licht hervorgerufene Veränderung des Methämoglobins. Skandin. Arch. f. Physiol. **6**. p. 299—307 (1895).

5) J. Haldane, On Cyanmethaemoglobin and photomethaemoglobin. J. of physiol. **25**. p. 230—232 (1899/1900).

6) E. Ziemke u. Fr. Müller, Beiträge zur Spectroscopie des Blutes. Engelmann Arch. f. Physiol. 1901. Supplementbd. p. 177—186.

7) V. Arnold, Ueber das neutrale Hämatinspectrum. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **37**. p. 833—836, 849—851 (1899).

8) K. H. L. Van Klaveren, Ueber den von A. Arnold als „neutrales Hämatin" beschriebenen Farbstoff. Zs. f. physiol. Chem. **33**. p. 293—309 (1901).

Es sei noch aus neuester Zeit ein Streit zwischen Piettre et Vila[1]) und Ville et Derrien[2]) erwähnt. Erstere sehen im OHb ein Band bei 634, welches sich mit Natriumfluorür nach 612 verschiebe. Letztere sagen, 634 sei das bekannte Band des Methb; bei Zusatz irgend einer Fluorverbindung werde Fluormethb gebildet, zu welchem das Band 612 gehöre. Sie erhalten die Verbindung auch krystallisiert. Erstere bleiben dabei, 634 und 612 gehöre zu Ohb.

76. Die Arbeiten von Nencki und Anderen hatten in den achtziger Jahren gezeigt, dass der Blutfarbstoff nahe verwandt sei mit den Farbstoffen des Harns und der Galle. Inzwischen waren die Derivate des Chlorophylls namentlich durch die Untersuchungen von Schunck und Marchlewski genauer bekannt geworden. Schon Hoppe-Seyler[3]) hatte auf die Aehnlichkeit des Phylloporphyrins mit dem Hämatoporphyrin hingewiesen; Schunck und Marchlewski[4]) vergleichen die Absorptionsspectra beider Körper in Aether und Salzsäure, sowie der Zinkverbindung in Alcohol. Diese drei Spectra sind sehr verschieden, aber paarweise fast identisch, nur die Spectra der Blutderivate immer etwas nach Roth verschoben. Die chemische Analyse führt für Phylloporphyrin auf $C_{16}H_{18}N_2O$, also sehr ähnlich dem Hämatoporphyrin. Auch Tschirch[5]) bestätigt die grosse Aehnlichkeit der Spectra, welche sich auch auf die Existenz eines Bandes im Violett erstreckt.

Nencki und Zaleski[6]) finden dasselbe; Phylloporphyrin sei $C_{16}H_{18}ON_2$, Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}O_3N_2$. Sie versuchen von dem letzteren 2 O abzuspalten, um zu Phylloporphyrin zu gelangen. Dies gelingt zwar nicht, wohl aber erhalten sie ein Product, bei dem ein O entfernt ist; sie nennen es Mesoporphyrin[7]).

---

1) M. Piettre et A. Vila, Observations sur les bandes d'absorption du sang et de l'oxyhémoglobine. C. R. **140**. p. 390—392 (1905). Étude spectroscopique de l'oxyhémoglobine. C. R. **140**. p. 685—687 (1905); Spectroscopie du sang et de l'oxyhémoglobine. C. R. **140**. p. 1060—1062 (1905); Sur la méthémoglobine. C. R. **140**. p. 1350—1352 (1905).

2) J. Ville et E. Derrien, Modification du spectre de la méthémoglobine sous l'action du fluorure de sodium. C. R. **140**. p. 743—744 (1905); Sur une combinaison fluorée de la méthémoglobine. C. R. **140**. p. 1195—1197 (1905); Sur la méthémoglobine et sa combinaison fluorée. C. R. **140**. p. 1549—1551 (1905).

3) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **4**. p. 201 (1880).

4) E. Schunck u. L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. Liebig's Ann. **290**. p. 306—313 (1895); Contributions to the chemistry of chlorophyll. Proc. Roy. Soc. **59**. p. 233—235 (1896).

5) A. Tschirch, Zur Chemie des Chlorophylls. Ber. Chem. Ges. **29**, II p. 1766—1770 (1896); Der Quarzspectrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen. Ber. botan. Ges. **14**. p. 76—94 (1896). Siehe auch Photogr. Mittheil. **32**. p. 397—399 (1896).

6) M. Nencki u. J. Zaleski, Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Zs. f. physiol. Chem. **30**. p. 384—435 (1900). Siehe auch J. Zaleski, Zs. f. physiol. Chemie **37**. p. 54—74 (1902). Piettre et Vila bestreiten die Richtigkeit dieser Anschauungen. C. R. **141**. p. 734—736 (1905), C. R. **141**. p. 1041—1043 (1905).

7) M. Nencki u. J. Zaleski, Ueber die Reductionsproducte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und über die Constitution des Hämins und seiner Derivate. Ber. chem. Ges. **34**, I p. 997—1010 (1901). Siehe auch J. Zaleski, Untersuchungen über das Mesoporphyrin. Bull. internat. acad. de Cracovie 1902 p. 513—532.

Aus ihm stellen sie dann Hämopyrrol $C_8H_{13}N$ dar; dies geht an der Luft in das hämatogene Urobilin über, dessen Spectrum identisch mit dem aus Bilirubin dargestellten Urobilin ist. — Das Spectrum des Mesoporphyrins sei mit dem von Phylloporphyrin identisch.

Nun vereinigen sich Nencki und Marchlewski[1]); es gelingt, aus Phyllocyanin sowohl Hämopyrrol darzustellen, als auch Urobilin.

Marchlewski[2]) fasst dann alle Beweise für die Verwandtschaft von Blut- und Pflanzenfarbstoffen zusammen: 1) die chemischen Formeln von Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin sind sehr ähnlich. 2) Die Absorptionsspectra beider sind sehr ähnlich in neutralen, basischen und sauren Lösungsmitteln und bei der Zinkverbindung. 3) Beide zeigen gegen Brom- und Salpetersäure sehr ähnliches Verhalten. 4) Eine Basis von der Formel $C_8H_{13}N$ ist sowohl aus Hämin und Hämatoporphyrin, als auch aus Phyllocyanin zu erhalten.

Dann vergleicht Marchlewski[3]) die Spectra von Phylloporphyrin und Mesoporphyrin. Die Lösungen in Aether zeigen 7 Bänder, die fast identisch liegen, aber die des Mesoporphyrins sind um etwa 20 Å nach Roth verschoben. In sauren Lösungen sind die Spectra identisch, während die des Htp nach Roth verschoben liegen. Im Violett besitzen alle drei Porphyrine ein Band. Bei Einwirkung von Brom zeigen Phylloporphyrin und Htp sehr ähnliche Spectra, aber letzterem fehlt ein Band im Roth. Beim Mesoporphyrin erscheint dies Band; dies Spectrum ist identisch mit der Bromverbindung des Phylloporphyrins. — Man sieht, dass das Mesoporphyrin dem Phylloporphyrin noch sehr viel näher steht, als das Htp.

Durch diese Untersuchungen ist also das ebenso wichtige wie interessante Resultat gewonnen, dass die im Körper der Wirbelthiere und die in den Pflanzen auftretenden Farbstoffe sehr nahe Verwandte sind. Beiden fällt bekanntlich die Aufgabe hauptsächlich zu, das Leben zu erhalten, dem einen durch Aufnahme und Abgabe des Sauerstoffs, dem andern durch die Wirkung auf die Kohlensäure. Es ist wohl zu vermuthen, dass auch andere Farbstoffe der Thierwelt in naher Beziehung zu den beiden Hauptstoffen stehen werden, wenn auch noch sehr wenig bekannt ist. Ohne darauf näher eingehen zu können, verweise ich beispielsweise auf eine Untersuchung der Gräfin v. Linden[4]), welche den Uebergang des Chlorophylls in einen Schmetterlingsfarbstoff verfolgt.

---

1) M. Nencki u. L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. Abbau des Phyllocyanins zum Hämopyrrol. Ber. chem. Ges. **34**, II. p. 1687—1690 (1901).

2) L. Marchlewski, On chlorophyll derivatives. Bull. internat. acad. de Cracovie 1902 p. 1–6.

3) L. Marchlewski, Phylloporphyrin and Mesoporphyrin, a comparison. Ibid. 1902 p. 223—226. Siehe auch Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **102**. p. 111—115 (1904).

4) M. Gräfin von Linden, Morphologische und physiologisch-chemische Untersuchungen über die Pigmente der Lepidopteren. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **98**. p. 1—89 (1903).

B. Alphabetische Uebersicht der Blutspectra.

77. In diesem Abschnitt sollen alle spectralen Angaben über den Blutfarbstoff und seine Abkömmlinge zusammengestellt werden, in alphabetischer Reihenfolge. Sehr viele von den Angaben sind von mir nach Zeichnungen oder nach Messungen nach willkürlicher Scala berechnet, wodurch sie noch unsicherer werden.

Acidhämoglobin. Der Name ist von Harnack[1]) eingeführt für das Zersetzungsproduct des Blutes durch Säuren. Es wurde vorher für identisch mit Methb gehalten, und nach meiner Meinung lässt man es besser bei der alten Bezeichnung bewenden. Harnack behauptet zwar, der Streif von Methb liege bei 656—636, der von Acidhb bei 667—650, allein dem widersprechen andere Angaben. Zunächst hat der erste Methbstreif nach allen neueren Angaben sein Maximum bei etwa 633 bis 634, und für das sogen. „Säureband" finden sich Werthe, die von der Menge und der Art der Säure abhängen. So sagt Valentin[2]), das Band liege etwas verschieden, wohl durch Nebenwirkungen. Preyer[3]) giebt eine lange Liste für die Lage des Bandes mit verschiedenen Säuren: Mit Salzsäure 667—621, Salpetersäure 653—621, Schwefelsäure 650—621, Phosphorsäure 648—625, Schweflige Säure 648—624, Phosphorige Säure 658—621, Borsäure 649—612 resp. bei anderer Darstellung 653—629, Oxalsäure 649—621. Essigsäure 653—621, Ameisensäure 667—625, Buttersäure 658—625, Valeriansäure 653—629, Bernsteinsäure 638—611, Carbolsäure 643—617. Gallussäure 652—611. Nimmt man die Mitten dieser Bänder als Lage des Maximums, so ergeben sich Zahlen zwischen 625 und 646. Für Methb giebt Preyer hier 640—614, Mitte 627. Sorby[4]) giebt an, die Lage des Bandes variire auch mit dem Säuregehalt. Jäderholm[5]) bestätigt dies und giebt folgende Tabelle:

Mit Salzsäure	652—626
„ wenig Schwefelsäure	6341
„ 10 Mal mehr Schwefelsäure	648
„ Phosphorsäure	644
„ wenig Borsäure	635

1) E. Harnack, Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und der Säuren auf den Blutfarbstoff. Zs. f. physiol. Chem. **26**. p. 558—585 (1899).

2) G. Valentin, Ein durch die verschiedensten Säuren darstellbares Absorptionsband in dem Spectrum des Blutfarbstoffes. Virchow Arch. f. path. Anat. **27**. p. 215—217 (1863).

3) W. Preyer, Ueber einige Eigenschaften des Hämoglobins und des Methämoglobins. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **1**. p. 395—454 (1868).

4) H. C. Sorby, On some compounds derived from the colouring matter of blood. Quart. J. of microsc. sc. **10**. p. 400—402 (1870).

5) A. Jäderholm, Untersuchungen über den Blutfarbstoff und seine Derivate. Zs. f. Biologie **13**. p. 193—255 (1877).

Mit mehr Borsäure	642
„ Essigsäure	633—649
„ Aepfelsäure	646
„ Ameisensäure	646
Bei Lösungen von Methb-Krystallen in Wasser findet sich	633—634
Bei Blutlösung mit ganz wenig Säure	633—634

Endlich sagt Menzies [1]), mit organischen Säuren liege das Band je nach der Menge der Säure zwischen 630 und 642, mit Mineralsäuren verschiebe es sich bis 650.

Alle diese Angaben stimmen zahlenmässig leidlich überein, sachlich vollständig; sie zeigen, dass keinerlei Beweis für ein besonderes Acidhb vorliegt, welches vom Methb zu unterscheiden wäre, sondern entweder vereinigt man alle die Stoffe mit etwas verschieden liegenden Banden unter dem Namen Methb, oder man muss eine grössere Anzahl verschiedener Stoffe annehmen. Diese müssten dann aber auch chemisch nachgewiesen werden, nicht nur spectroscopisch.

Noch erschwert wird die Erklärung der spectroscopischen Ergebnisse durch die Tatsache, dass nach allgemeiner Annahme durch stärkere oder längere Säurewirkung Ht entsteht; dies besitzt in saurer Lösung ein Band, welches nach Formánek bei etwa 656 liegt, von 770—640 reicht. In zahlreichen Fällen, namentlich bei Einwirkung stärkerer Säuren, wird daher immer auch Ht gegenwärtig sein, und dadurch kann scheinbar das Band des Methb etwas nach längeren Wellen verschoben werden. Nach Harnack liegt das Band des sauren Ht bei 684—664, also ausserhalb des Bandes seines sogen. Acidhb. Aber die Messungen Harnacks sind offenbar ebenso ungenau wie die Zeichnungen, nach denen man annehmen würde, es handle sich um ganz dunkle, scharf begrenzte Bänder.

Arterin. Dieser Name ist von Hoppe-Seyler [2]) vorgeschlagen für den Blutfarbstoff des arteriellen Blutes im lebenden Körper.

Cruentin nennt Thudichum [3]) einen Stoff, der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hb entsteht. Er ist identisch mit Hämatoporphyrin.

Cruorin, von Stokes [4]) vorgeschlagen als Name für den Blutfarbstoff. Er unterscheidet Scharlachcruorin (= OHb) und Purpurcruorin (= Hb). Später hat Sorby [5]) den Namen Braunes Cruorin eingeführt für den Stoff, den wir jetzt Methb nennen. Die Spectra siehe unter den modernen Namen.

---

1) J. A. Menzies, On Methaemoglobin. J. of physiol. **17**. p. 402—414 (1895). On the action of certain acids on blood pigment, ibid **17**. p. 415—422 (1895).

2) F. Hoppe-Seyler, Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften der Blutfarbstoffe. Zs. f. physiol. Chem. **13**. p. 477—496 (1889).

3) J. L. W. Thudichum, Tenth report of the medic. officer of the Privy Council, p. 227 *.

4) G. G. Stokes, On the reduction and oxydation of the colouring matter of the blood. Proc. Roy. Soc. **13**. p. 355—364 (1864); Phil. Morg. (4) **28**. p. 391—400 (1864).

5) H. C. Sorby, Quart. J. of science **2**. p. 198—215 (1865); Chem. News **11**. p. 186—188, 194—196, 232—234, 256—258 (1865).

CO-Hb. In seinen ersten Publicationen über die Spectra des Blutfarbstoffes sagt Hoppe-Seyler[1]) noch, das Spectrum mit 2 Bändern werde nicht geändert durch Einleiten von Kohlenoxydgas. Aber schon sehr bald corrigirt er[2]) dies: das Spectrum des Kohlenoxydhb sei sehr ähnlich dem des OHb. Aber die Stoffe seien dadurch zu unterscheiden, dass letzterer durch Zusatz von Schwefelammonium in Hb verwandelt werde, mit einem Band, ersterer unverändert bleibe. Bald darauf erhält er[3]) CO-Hb auch krystallinisch. Von anderen ist nicht viel Neues hinzugefügt, die meisten bestätigen lediglich die Angaben Hoppe's. Weyl und Anrep[4]) finden, wie von reducirenden, so werde auch von oxydirenden Substanzen CO-Hb wenig angegriffen, aber schliesslich werde es in Methb übergeführt. Salkowski[5]) sagt, auch durch Schwefelwasserstoff werde es nicht verändert, während O-Hb dadurch in grünes Schwefel-Methb verwandelt werde. Nach Formánek[6]) liegen bei Einleiten von CO in Blutlösung die Streifen etwas verschieden, je nachdem, wie viel CO-Hb gebildet ist. Ist alles Ohb in CO-Hb übergeführt, so liegen die Maxima bei 5710 und 5375, allein schon beim Stehen an der Luft gehen sie zurück auf 5720 und 5381.

Die Krystalle des CO-Hb sind namentlich von Ewald[7]) untersucht; sie sind trichroitisch, zeigen in einer Richtung gar keine Bänder, in den beiden anderen Richtungen solche bei 564 und 535, resp. 570 und 535.

Die vorhandenen Messungen der Bänder sind in folgender Tabelle in zeitlicher Reihenfolge zusammengestellt, wobei ein Stern bedeutet, dass die Wellenlängen von mir aus Zeichnungen oder aus Angaben nach willkürlicher Scala berechnet sind:

Hoppe[8])	581—562	548—526
*Preyer[9]) 1868	580—560	545—526, Grenzen 689 und 465
Lankester[10]) 1870	588—570	557—526, von 500 an

1) F. Hoppe, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **23**. p. 446—451 (1862).

2) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. analyt. Chem. **3**. p. 432—439 (1864); ibid. **3**. p. 439—440 (1864). Centrbl. f. d. medic. Wiss. **3**. p. 52—53 (1865).

3) F. Hoppe-Seyler, Medic.-chem. Untersuchungen, p. 169—208, 366—385, 523—550 (1867—1871).

4) Th. Weyl u. B. v. Anrep, Ueber Kohlenoxyd-Hämoglobin. Dubois Arch. f. Physiol. 1880. p. 227—240.

5) E. Salkowski, Ueber das Verhalten des Kohlenoxydblutes zu Schwefelwasserstoff. Zs f. physiol. Chem. **7**. p. 114—115 (1882).

6) J. Formánek, Ueber die Absorption des Blutfarbstoffes. Zs. f. analyt. Chem. **40**. p. 505—523 (1901).

7) A. Ewald, Polari-spectroscopische Untersuchungen an Blutkrystallen. Zs. f. Biologie **22**. p. 459—478 (1886).

8) F. Hoppe-Seyler, Medic.-chem. Untersuchungen, p. 196—208, 366—385, 523—550 (1867—1871).

9) W. Preyer, Pflüger, Arch. f. ges. Physiol. **1**. p. 395—454 (1868).

10) E. Ray Lankester, J. of anat. and physiol. **4**. p. 119—129 (1870).

*Jäderholm[1]) 1877	572	535	
Gamgee[2]) 1880	587—564	547—529	
*Hénocque[3]) 1887	585—565	550—530	
*Katayama[4]) 1888	589—570	553—540	
Hoppe[5]) 1889	5825—5616	5505—5222	
„	5808—5588	5465—5222	verdünnt
Kratter[6]) 1892	581—567	556—527	(Max. 547)
Halliburton[7]) 1893	583—564	547—521	
Formánek[8]) 1901	5710	5375	
* „	581—561	550—523	

Während sämmtliche Beobachter nur diese zwei Bänder sehen, giebt Katayama[4]) noch ein drittes bei 648—625, wohl sicher von einer Verunreinigung. (Methb?) — Im Violett findet Grabe[9]) noch ein Band, welches bei zunehmender Verdünnung die Lagen: 440—388, 430—407, 425—412 hat. Gamgee[10]) findet dasselbe bei 4205. — Nach den sehr bedenklichen Angaben von Hiller[11]) sollen weitere Bänder bei 302—278, 276—262 liegen, volle Absorption bei 251 beginnen.

Photometrische Messungen im CO-Hb-Spectrum liegen von Hüfner[12]) vor. Vogel[13]) will das Spectrum benutzen, um die Anwesenheit von CO in Gasen nachzuweisen, indem er das Gas mit Hb schüttelt und das Spectrum beobachtet.

CO-Hämatin. Die Existenz dieser Verbindung scheint recht zweifelhaft.

CO-Hämochromogen. Die Existenz einer solchen Verbindung ist von Hoppe-Seyler[5]) behauptet worden. Das Spectrum zeige zwei Bänder, fast wie CO-Hb, nämlich

5825—5616, 5500—5222, verdünnt 5808—5588, 5500—5222.

Wie man sieht, weicht nur das zweite Band etwas von dem des CO-Hb ab, allein es ist mir sehr zweifelhaft, ob Hoppe überhaupt so genau hat messen können, dass der Unterschied irgend eine Bedeutung hat.

---

1) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie **13**. p. 193—255 (1877).

2) A. Gamgee, A text-book of the physiological chemistry of the animal body... Bd. I. London 1880, bei Macmillan & Co.

3) A. Hénocque, C. R. soc. biolog. (8) **4**. p. 6—8 (1887).

4) Kuniyosi Katayama, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **114**. p. 53—64 (1888).

5) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **13**. p. 477—496 (1889).

6) J. Kratter, Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medic. **4**. p. 62—75 (1892).

7) W. D. Halliburton, Lehrbuch der chemischen Physiologie und Pathologie. Deutsch bearb. von K. Kaiser, Heidelb. 1893, bei C. Winter.

8) J. Formánek, Zs. f. analyt. Chem. **40**. p. 505—523 (1901).

9) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).

10) A. Gamgee, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276—279 (1896).

11) R. Hiller, Dissert. Rostock 1903, bei C. Boldt.

12) G. Hüfner, Zs. f. physik. Chem. **11**. p. 794—804 (1893); Dubois Arch. f. Physiol. 1894. p. 130—176.

13) H. W. Vogel, Ber. chem. Ges. **10**. p. 792—795 (1877); ibid. **11**. p. 235—237 (1878).

Sie wird erwähnt von Popoff[1]) und soll zwei Bänder zeigen, wie OHb, nur nach Roth verschoben. Auch Saderholm[2]) soll in einer mir nicht zugänglichen Schrift diese Verbindung beschreiben, wie Linossier[3]) angiebt, der ihnen zustimmt.

Cyan-Verbindungen. Es sind zahlreiche Verbindungen mit Cyan angenommen worden, aber die Verhältnisse sind noch durchaus nicht sicher geklärt. Der erste, welcher eine derartige Verbindung annimmt, ist Hoppe-Seyler[4]); löst man Ht in Alcali und Cyankalilösung, so entsteht eine braune Flüssigkeit, die verdünnt einen Absorptionsstreif bei 580—545 (von mir aus den sicher sehr schlechten Messungen berechnet) zeigt. Es liege offenbar ein cyanwasserstoffsaures Salz von Ht vor. Dann folgt Preyer[5]): Cyankalilösung wirke auf OHb in der Kälte gar nicht, bei etwa 40° aber erscheine ein breiter Absorptionsstreif, wie bei Hb, aber weiter nach Violett gelegen. Bringe man Schwefelammonium hinzu, so erscheinen zwei Streifen, wie bei CO-Hb, nur etwas nach rechts verschoben; ähnlich wirke Blausäure. Es giebt also Cyankali-OHb und Cyankali-Hb. Die Bänder des letzteren werden zu D $^{5}/_{20}$ E—D $^{10}/_{20}$ E und D $^{15}/_{20}$ E— E $^{1}/_{2}$ b angegeben, während die des CO-Hb seien: D $^{5}/_{40}$ E —D $^{17}/_{40}$ E und D $^{27}/_{40}$ E—E $^{35}/_{40}$ b. In Wellenlängen ergiebt ersteres etwa 574—558 und 542—523.

Zu gleicher Zeit hat Hoppe-Seyler[6]) diese beiden Verbindungen bemerkt, sagt aber, sie zeigten die Spectra von Hb und OHb; die letztere Verbindung sei sehr beständig und sie sei krystallinisch leicht zu erhalten. Das Blut der mit Blausäure vergifteten Thiere zeige keine besondere Spectralreaction.

In einer weiteren Veröffentlichung giebt auch Preyer[7]) an, dass er Cyanwasserstoff-OHb krystallinisch erhalten habe, das Absorptionsband der Lösung reiche fast genau von D bis E, also 589—527. Die beiden Abhandlungen von Preyer werden wieder abgedruckt in einem kleinen Buche,[8]) aber etwas modificirt, da ihm nach den Bemerkungen von Hoppe die Existenz des Cy-K-Hb zweifelhaft erscheint. Diese Be-

1) L. Popoff, Das CO-Hämatin. Centrbl. f. d. med. Wiss. **6**. p. 657—658 (1868).

2) Saderholm, Die gerichtlich-medicinische Diagnose der Kohlenoxydvergiftung. Berlin 1876*.

3) G. Linossier, Sur une combinaison de l'hématine avec le bioxyde d'azote. Bull. soc. chim. de Paris **47**. p. 758—760 (1887); C. R. 104 p. 1296—1298 (1887).

4) F. Hoppe-Seyler, Ueber die optischen und chemischen Eigenschaften des Blutfarbstoffes. Zs. f. analyt. Chem. **3**. p. 432—439 (1864).

5) W. Preyer, Beiträge zur Kenntniss des Blutfarbstoffes. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **5**. p. 259—260, 273—275 (1867).

6) F. Hoppe-Seyler, Ueber die Ursache der Giftigkeit der Blausäure. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **38**. p. 435 (1867).

7) W. Preyer, Die Ursache der Giftigkeit des Cyankaliums und der Blausäure. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **40**. p. 125—142 (1867).

8) W. Preyer, Die Blausäure. Bonn bei Cohen & Sohn, 8°, 2 Theile, 1868 und 1870.

merkungen von Hoppe[1]) besagen im Wesentlichen dasselbe, wie die vorhin erwähnte Arbeit, fügen aber hinzu, Preyer habe wahrscheinlich Cyanht beobachtet. Dasselbe hatte auch Nawrocki[2]) behauptet, und dazu äussert sich Preyer, wie es scheint, zustimmend in einer Notiz[3]) in demselben Buche.

Laschkewitz[4]) sagt, Blausäure verbinde sich nicht mit Blut, Gamgee[5]) dagegen glaubt, es existire eine Verbindung, wenn sie auch das Spectrum von O-Hb zeige.

Ebenso tritt Lankester[6]) gegen Laschkewitz für die Existenz einer Verbindung von Cyan mit Blut auf, welche schon Hoppe und Preyer beschrieben hätten. Durch Schütteln von Blutlösung mit Cyangas bilde sich Cy-Hb; es werde durch reducirende Agentien nicht verändert, im Gegensatz zu Hoppe's Cyanwasserstoff-Hb. Das Spectrum sei gleich dem des CO-Hb. — In einer zweiten Arbeit[7]) theilt er mit, das Cy-Hb verwandle sich beim Stehen in Cyanht, den von Hoppe und Preyer beschriebenen Stoff mit einem Band, welches nach seiner Zeichnung etwa von 580—520 reicht. Wie Preyer fand, treten bei Zusatz von Schwefelammonium zwei Bänder auf, — nach der Zeichnung 588—570 und 557—526, die identisch mit denen des CO-Hb sind; aber Anfangs sei das Spectrum etwas davon verschieden, und man könne den zugehörigen Stoff Cyanosulphäm nennen.

Preyer[8]) bleibt indessen bei seiner Bezeichnung: Cyanwasserstoff-OHb für den Körper mit einem Band; er entstehe durch Wirkung von Blausäure oder Cyankali auf OHb bei Anwesenheit von O, oder durch Wirkung von beiden auf Ht bei Körpertemperatur. Der zweite Körper mit zwei Bändern entstehe durch Wirkung von sauerstofffreier Cyankalilösung auf Hb; er nennt ihn Cyanwasserstoff-Hb (?).

Längere Zeit wird dies Thema verlassen. Gamgee[9]) sagt 1881 in seinem Lehrbuch, es gebe nur eine Verbindung mit Ht, das Cyht, welches auch reducirt werden könne, aber keine Verbindung mit Hb. Erst 1891 wird wieder eine neue Behauptung aufgestellt: Kobert[10]) sagt in

---

1) F. Hoppe-Seyler, Medicin.-chem. Untersuchungen, p. 169—208 (1867).

2) F. Nawrocki, Beitrag zur Kenntniss des Blutfarbstoffes. Centrbl. f. d. medic. Wiss. 5. p. 545—546 (1867).

3) W. Preyer, Die Blausäure p. 105.

4) W. Laschkewitz, Ueber die physiologische Wirkung des Cyangases. Müller Arch. f. Anat. u. Physiol. 1868 p. 649—654.

5) A. Gamgee, Researches on the blood. Phil. Trans. **158** II p. 589—625 (1868).

6) E. Ray Lankester, Ueber den Einfluss des Cyangases auf Hämoglobin nach spectroscopischen Beobachtungen. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **2.** p. 491—493 (1869).

7) E. Ray Lankester, Abstract of a report on the spectroscopic examination of certain animal substances. J. of anat. and physiol. **4.** p. 119—129 (1870).

8) W. Preyer, Die Blutkrystalle, Jena 1871 bei Mauke.

9) A. Gamgee, A text-book of the physiological chemistry of the animal body . . . Bd. I, London bei Macmillan & Co., 1880.

10) R. Kobert, Ueber Cyanmethämoglobin. Stuttgart bei Enke 1891*.

einem mir nicht zugänglichen Buche, es gebe eine Verbindung des Cyans mit Methb, und er nennt sie demnach Cymethb. Das erklärt Szigeti[1]) für unrichtig; von den vier bisher eingeführten Verbindungen: Cyht, CyH-OHb, CyH-Hb, Cymethb sei das dritte überhaupt keine Cyanverbindung, sondern Hämochromogen, die drei anderen identisch und Cyht zu nennen. Bald darauf leugnet Lewin[2]) die Existenz irgend einer Verbindung mit Cyan. „Blut erleidet keine spectroscopisch nachweisbare Veränderung unter Einwirkung von Blausäure. Es giebt kein spectroscopisch erkennbares Cymethb oder Cyht."

Gegen Szigeti wendet sich Haldane[3]); es gebe Cymethb und Cyht, deren Spectra allerdings sehr ähnlich seien, mit zwei Bändern. Aber sie seien dadurch zu unterscheiden, dass ersteres durch Schwefelammonium sehr langsam verändert werde, nur bei Erwärmen, letzteres sofort. — Auch Kobert[4]) sagt, es gebe Cyanmethb, welches er CNHMethb schreibt, und Cyankaliht oder Cyanht; die Spectra seien sehr ähnlich, werden aber beschrieben als aus einem Bande bei 535 bestehend.

Ziemke und Müller[5]) unterscheiden: Cyht mit Band 578—527; Cymethb mit Band 579—520; Cyanhämochromogen mit zwei Bändern: 577—552, 548—532. Dies sei meist für identisch mit Hämochromogen gehalten worden, nur Preyer, Hammerl[6]) und Haldane machten eine Ausnahme; die relative Dunkelheit der beiden Streifen sei bei beiden Körpern verschieden.

Zeyneck[7]) will wieder nur eine Verbindung anerkennen: Durch Wirkung auf Methb entstehe eine gut gesicherte Verbindung, welche er aber nicht Cymethb, sondern Cyhb nennen will; sie zeige einen breiten Streif im Grün, bei welchem die dunkelste Stelle nicht in der Mitte, sondern nach der Seite der kürzeren Wellen liege. Bei Einwirkung von Cyankali auf OHb entstehe zwar eine Verbindung, aber wohl kein einheitlicher Körper.

Ich schliesse mit einigen neuesten Angaben: Thierfelder nimmt in der von ihm herausgegebenen siebenten Auflage von Hoppe-Seyler's

1) H. Szigeti, Ueber Cyanhämatin. Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. (3) **6**, Supplem.-Heft p. 9—35 (1893).

2) L. Lewin, Lehrbuch der Toxikologie. 2. Aufl. Wien bei Urban u. Schwarzenberg 1897.

3) J. Haldane, On Cyanmethaemoglobin and photomethaemoglobin. J. of Physiol. **25**. p. 230—232 (1899/1900).

4) R. Kobert, Beiträge zur Kenntniss der Methämoglobine. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **82**. p. 603—630 (1900).

5) E. Ziemke u. Fr. Müller, Beiträge zur Spectroscopie des Blutes. Engelmann Arch. f. Physiol. 1901, Supplbd. p. 177—186.

6) Hammerl, Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medic. **4**. p. 53 (1892)*.

7) R. v. Zeyneck, Ueber krystallisirtes Cyanhämoglobin. Zs. f. physiol. Chem. **33**. p. 426—450 (1901).

Handbuch[1]) die Existenz von Cyht mit Band zwischen D und E, und von Cyhb = Cymethb (Kobert) mit einem Band im Grün an. — Cohnheim[2]) nimmt nur Cymethb mit Band bei 535 an. — Marx[3]) sagt, es existire Cyanht mit einem Band 584—528, und Cyanhämochromogen mit zwei Bändern: 576—561, 549—528.5.

Aus dieser gedrängten Uebersicht der Litteratur ist zu ersehen, wie wenig geklärt bisher die Anschauungen sind, und wie verschieden dieselben Namen gebraucht werden. Im Wesentlichen werden zwei Spectra beschrieben, eines mit zwei Bändern, eines mit einem Band; ich stelle die Messungen im Folgenden zusammen:

1. Das Spectrum mit einem Band:

Hoppe 1864	580—545
Grabe[4]) 1894	580—523, 450—381
Kobert 1900	535, von 460 an
Ziemke u. Müller 1901	578—527, von 487 an
Preyer 1867	587—526, von 495 an
Valentin[5]) 1882	589—549

Ziemke und Müller beschreiben neben dem hier angeführten Körper, den sie Cyht nennen, noch einen zweiten Körper mit einem Bande, den sie Cymethb nennen: 579—520, von 486 an.

2. Das Spectrum mit zwei Bändern:

Preyer 1867	573—554, 542—523, von 475 an
Ziemke u. Müller 1901	577—562, 548—522
Lankester 1869	588—570, 557—526, von 500 an

Hiller[6]) giebt in der schon mehrfach erwähnten bedenklichen Arbeit für Cymethb noch Bänder an: 384—334, 306—280, 280—260 (?), von 250 an.

C_2H_2-Hb siehe unter Hb.

Fluor-Methb. Menzies[7]) bemerkt zuerst, dass bei Zusatz von Natriumfluorid zu OHb eine besondere Art von Methb entstehe, welche durch ein Band bei 612, welches sich auch im alcalischen Ht zeige, und ein zweites bei 500, das zu Methb gehört, characterisirt sei. Auf das Band bei 612

1) F. Hoppe-Seyler. Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse. 7. Aufl. bearbeitet von H. Thierfelder. Berlin 1903 bei A. Hirschwald.

2) O. Cohnheim, Chemie der Eiweisskörper. 2. Aufl., Braunschweig bei Vieweg & Sohn 1904.

3) H. Marx, Ueber Cyanhämatin. Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medic. **27**. p. 300—306 (1904)* Maly Jahresber. **34**. p. 164 (1904).

4) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).

5) G. Valentin, Die Orte und Breiten der Blutbänder. Zs. f. Biologie **18**. p. 173—219 (1882).

6) R. Hiller, Dissert. Rostock 1904, bei Boldt.

7) J. A. Menzies, On methaemoglobin. J. of physiology **17**. p. 402—414 (1895).

kommen zuerst Piettre und Vila[1]) zurück. Sie sehen in OHb ein Band bei 634, welches sich bei Zusatz von Natriumfluorid nach 612 verschiebe, und halten beide für zu OHb gehörig. Ville et Derrien[2]) dagegen sagen wohl mit Recht, 634 gehöre zu Methb, das OHb von Piettre und Vila sei nicht rein gewesen. 612 gehöre zu einer Verbindung von Fluor und Methb, die sie auch krystallisirt erhalten. Sie entsteht bei Zufügung irgend einer Fluorverbindung zu Methb. In dem sich anschliessenden Streit[3]) bleiben beide Parteien bei ihrer Ansicht. — Piettre et Vila sprechen dabei von noch einem Bande bei 671, welches sie auch zu OHb rechnen.

Hämaphaïn nennt Simon[4]) einen Körper, welchen er aus Blut erhalten hat. Er sei braun, löslich in Wasser, Alcohol, Aether.

Hämathion hat Preyer[5]) einen Körper genannt, welcher durch starke andauernde Wirkung von Schwefelwasserstoff auf OHb entsteht. Die Blutlösung wird dabei grün gefärbt, zeigt keine Absorptionsstreifen, nur in Spuren die Bänder von noch unzersetztem OHb.

Hämatin. Durch Säuren und Alcalien wird der Blutfarbstoff gespalten in den Eiweisskörper Globin und den Rest, der Hämatin (Ht) genannt wird. Dieser Process ist durch Hoppe-Seyler[6]) beschrieben, während der Name und Versuche der Darstellung viel älter sind. Mulder[7]) hat z. B. bereits 1844 eine Analyse veröffentlicht. Stokes[8]) macht genauere Angaben: Bei Zusatz von Eisessig und Aether zu Blut entstehe Ht, der Aether nehme dies auf und zeige vier Absorptionsbanden. Wäscht man die Säure aus, so fällt der Stoff, löst sich in Alcali und zeigt dann ein Band auf D, welches schwach als Doppelband zu erkennen sei. Durch Reductionsmittel entstehe ein neuer Stoff mit zwei Bändern. Stokes nennt Ht: braunes Ht, das reducirte: rothes Ht. Die Namen haben sich indessen nicht gehalten. Gleich darauf beschreibt Hoppe[9]) die Spectra nach willkürlicher Scala, auch Sorby[10]) macht Angaben nach seiner Interferenzscala; Herapath[11]) veröffentlicht Zeichnungen der Spectra von

---

1) M. Piettre et A. Vila, C. R. **140**. p. 390—392, 685—687 (1905).

2) J. Ville et E. Derrien, C. R. **140**. p. 743—744 (1905).

3) J. Ville et E. Derrien, C. R. **140**. p. 1195—1197, 1549—1551 (1905); M. Piettre et A. Vila, C. R. **140**. p. 1060—1062, 1350—1352 (1905).

4) J. Fr. Simon, Handbuch der angewandten medicinischen Chemie. Berlin 1840 bei Fürstner.

5) W. Preyer, Die Blutkrystalle, Jena bei Mauke 1871.

6) F. Hoppe, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **23**. p. 446—451 (1862).

7) G. J. Mulder, Ueber eisenfreies Hämatin. J. f. pract. Chemie **32**. p. 186—197 (1844).

8) G. G. Stokes, Proc. Roy Soc. **13**. p. 355—364 (1864); Phil. Mag. (4) **28**. p. 391—400 (1864).

9) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. analyt. Chem. **3**. p. 432—439 (1864).

10) H. C. Sorby, Quart. J. of science **2**. p. 198—215 (1865); Chem. News **11**. p. 186—188, 194—196, 232—234, 256—258 (1865).

11) W. Bird Herapath, Chem. News **17**. p. 113—115, 124—125 (1868).

braunem und rothem Ht. Preyer[1]) macht einige Messungen. In dem gleichen Jahre erscheint eine Arbeit von Gamgee[2]), die nichts für Ht Wesentliches enthält, und eine solche von Hoppe-Seyler[3]), in welcher er für das Stokes'sche reducirte Ht den Namen Hämochromogen einführt, der ihm geblieben ist. Durch Verbindung mit O entstehe daraus Ht. Aus diesem Grunde wird Ht oft als Oxyhämatin bezeichnet.

Es folgen in der Geschichte des Ht Messungen von Preyer[4]), Sorby[5]), Jäderholm[6]), welche recht schlecht übereinstimmen, dann solche von Marchand[7]), Gamgee[8]), Jäderholm[9]), von Mac Munn[10]) die Beschreibung einer Methode, um Ht-Krystalle darzustellen, von Nencki und Sieber[11]) einer Analyse; sie ergiebt: Ht = $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$. — Linossier[12]) glaubt, es gebe Verbindungen des reducirten Ht mit Gasen: mit CO, mit Cy, mit NO_2. Auch Jäderholm[13]) sagt, wenn man Natronlauge zu COHb füge, entstehe COHt, dessen Bänder an derselben Stelle liegen, wie die des COHb, aber schwächer sind, und beide von gleicher Stärke.

Bertin-Sans[14]) vergleicht das Spectrum von saurem Methb mit dem von Ht in saurer alcoholischer Lösung, findet sie etwas verschieden; bei Ht seien die vier Bänder weniger deutlich und scharf, das mit grösster Wellenlänge schwächer und mehr nach D hin gerückt. Bald darauf führen Bertin-Sans und Moitessier[15]) den Namen „reducirtes Ht" von neuem ein, aber in anderem Sinne: Durch Reduction von alcalischen (nicht ammoniacalischen) Lösungen von Ht entstehe ein Stoff mit besonderem Spectrum, den sie, da das Stokes'sche reducirte Ht jetzt als

1) W. Preyer, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **1.** p. 395—454 (1868).

2) A. Gamgee, Phil. Trans. **158,** II p. 589—625 (1868).

3) F. Hoppe-Seyler, Medic.-chem. Untersuchungen p. 366—385 (1868).

4) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena bei Mauke 1871.

5) H. C. Sorby, Quart. J. microsc. sc. **16.** p. 76—85 (1876).

6) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie **13.** p. 193—255 (1877).

7) E. Marchand, Ueber das Methämoglobin. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **77.** p. 488—497 (1879).

8) A. Gamgee, A text-book of the physiological chemistry of the animal body . . . Bd. I, London bei Mac Millan & Co. 1880.

9) A. Jäderholm, Ueber Methämoglobin, Zs. f. Biologie **16.** p. 1—23 (1880).

10) C. A. Mac Munn. Observations on some of the colouring matters of bile and urine, with especial reference to their origin; and on an easy method of procuring haematin from blood. J. of physiol. **6.** p. 22—39 (1885).

11) M. Nencki u. N. Sieber, Ueber das Hämin. Arch. f. experim. Pathol. **20.** p. 325—332 (1886). Siehe auch ibid. **24.** p. 430—446 (1888).

12) G. Linossier, Sur une combinaison de l'hématine avec le bioxyde d'azote. C. R. **104.** p. 1296-1298 (1887).

13) A. Jäderholm, Nordiskt mediciniskt Arkiv **6.** (1874)*; Maly Jahresber. **4.** p. 102—106 (1874).

14) H. Bertin-Sans, Sur le spectre de la méthémoglobine acide. C. R. **106.** p. 1243—1245 (1888).

15) H. Bertin-Sans et J. Moitessier, Oxyhématine, hématine réduite et hémochromogène. C. R. **116.** p. 401—403 (1893).

Hämochromogen bezeichnet werde, reducirtes Ht nennen. Alcalisches Ht zeige ein Band mit der Mitte bei 618, ihr neuer Körper ein solches bei C (656).

Nach einer Reihe weiterer Arbeiten, die nur Zeichnungen oder Messungen enthalten, — ich nenne nur Menzies[1]) und Lewin[2]), — bringt Arnold[3]) etwas Neues: während man bisher nur saure und alcalische Lösungen mit vier resp. einem Bande unterschieden hatte, glaubt er durch Neutralisiren einer stark alcalischen alcoholischen Lösung neutrales Ht erhalten zu haben, welches zwei Bänder zeige, sehr ähnlich dem OHb. Van Klaveren[4]) sagt, dies sei kein Hämatin, und schlägt für die Substanz den Namen Kathämoglobin vor. Wachholz[5]) findet, es sei Hämochromogen; die Bänder des neutralen Ht seien: 576—561, 549—522, die des Hämochromogens 570—560, 541—523. Dagegen protestirt Arnold[6]); die Bänder des letzteren seien 568—543, 534—512. Auch sei bei neutralem Ht das zweite Band dunkler, bei Hämochromogen das erste. Den Schluss dieser verhältnissmässig einfachen historischen Entwicklung bilden wieder Messungen von Formánek[7]) und von Ziemke und Müller[8]), endlich von Piettre und Vila.[9])

Man sollte denken, dass für einen Stoff, der relativ so einfach darzustellen ist, über dessen Ursprung und Wesen kaum Meinungsverschiedenheiten herrschen, auch die Spectra leicht sicher festzustellen wären. Allein das ist nicht der Fall, namentlich nicht für die sauren Lösungen. Das mag zum Theil in einer Veränderlichkeit der Spectra seinen Grund haben, von der namentlich Formánek spricht.

Ich stelle im Folgenden die Angaben in historischer Reihenfolge zusammen, wobei ein Stern wieder bedeutet, dass ich die Angaben auf Wellenlängen reducirt habe.

I. Alcalische Lösungen von Ht:

*Preyer 1868	626—587
*Preyer 1871	620—587, von 495 an
*Marchand 1879	633—571
*Jäderholm 1880	638—586

1) J. A. Menzies, On methaemoglobin. J. of physiol. **17**. p. 402—414 (1895).

2) L. Lewin, Die spectroscopische Blutuntersuchung. Arch. der Pharmacie **235**. p. 245—255 (1897).

3) V. Arnold, Ueber das neutrale Hämatinspectrum. Centrbl. f. medic. Wiss. **37**. p. 833—836, 849—851 (1899).

4) K. H. L. Van Klaveren, Zs. f. physiol. Chem. **33**. p. 293-309 (1901).

5) L. Wachholz, Instit. f. gerichtl. Medic. d. Univ. Krakau, **39**. p. 73*; Maly Jahresber. **30**. p. 164—165 (1900).

6) W. Arnold, ibid **39**. p. 104-107, 129—132*; Maly Jahresber. **30**. p. 165—166 (1900).

7) J. Formánek, Ueber die Absorption des Blutfarbstoffs. Zs. f. analyt. Chem. **40**. p. 505—523 (1901).

8) E. Ziemke u. Fr. Müller, Beiträge zur Spectroscopie des Blutes. Engelmann Arch. f. Physiol. 1901. Supplbd. p. 177—186.

9) M. Piettre et A. Vila, C. R. **141**. p. 1041—1043 (1905).

Gamgee 1880	Mitte 636—640
Halliburton[1]) 1893	630—581, von 500 an
Ziemke u. Müller 1901	611—582, von 530 an
Formánek 1901, in Alcohol	619—565, von 540 an
Formánek 1901, in Wasser	595—571, 560—533, von 488 an
Naumann[2]) 1902	624—575, von 537 an
Piettre u. Vila 1905, in wässrig. Ammon.	606, 534, 494.

Formánek bemerkt dazu: Setzt man zu mit Wasser verdünntem Blut concentrirte Kalilauge in der Kälte, so hat man die angegebenen Bänder bei 5820 und 5465. Erwärmt man zum Sieden und verdünnt mit Wasser, so hat man nach Abkühlung nur einen Streif von 637—565, Max. bei 5807. Verdünnt man die erhitzte Lösung dagegen mit Aethylalcohol, so erhält man nur einen Streif bei 5988, dessen Lage aber zwischen 6002 und 5974 schwankt.

Lässt man das mit Kalilauge versetzte Blut, welches die Streifen 5820 und 5465 zeigt, längere Zeit stehen, so verschwinden die Bänder, dafür treten zwei neue bei 5591 und 5292 auf, welche zu Hämochromogen gehören; oft bemerkt man noch ein drittes Band bei 5835. Schüttelt man jetzt die Lösung, so tritt wieder Oxydation ein, die Bänder 5820 und 5465 oder auch 5807 treten auf.

II. Saure Lösungen von Hämatin.

*Preyer 1871	651	630—626	588—573	554—540	514—504	für eisenfreies Ht
*Jäderholm 1877	—	636—618	580	549—527	510—482	in Alcohol
Gamgee 1880	—	636	585	540	502	in Aether
*Jäderholm 1880	—	650—630	589 - 577	550—530	511—487	in Aether
Halliburton 1893	—	656—615	597 - 577	557—529	517—488	in Aether
Ziemke u. Müller 1901	—	644—634	583—579	569—553	540 - 527	
Formánek 1901	—	670—640	575—538		534—505, von 488 an	
Naumann[2]) 1902	—	660—630	589—527 (stärker von 569 an)			
Piettre u. Vila 1905	—	630	575	534	494	

Ausserdem giebt Marchand für das erste Band 670—633, Harnack[3]), dessen Zahlen alle zu hoch scheinen, 684—664. Sorby[4]) spricht nur von zwei Bändern bei 5615 und 529. Formánek giebt noch folgendes an: ist die Lösung concentrirt, so sieht man nur den rothen Streif 6542 und einen breiten Streif im Grün 580—500; bei Verdünnung spaltet letzterer sich in die beiden oben angegebenen, der Streif im Roth ist dann nicht mehr sichtbar. (Wahrscheinlich hat Sorby das Spectrum so

1) W. D. Halliburton, Lehrb. d. chem. Physiol. u. Pathol. Deutsch bearb. von K. Kaiser. Heidelberg 1893, bei C. Winter.

2) L. Naumann, Dissert. Leipzig 1902, bei Georgi.

3) E. Harnack, Zs. f. physiol. Chem. **26**. p. 558—585 (1899).

4) H. C. Sorby, On the evolution of haemoglobin. Quart. J. microsc. sc. **16**. p. 76—85 (1876).

gemessen.) Lässt man die Lösung 12 Stunden stehen, so haben sich die Bänder nach Roth verschoben, ihre Mitten liegen jetzt statt auf 6542, 5548, 5177 auf 6655, 5658, 5267.

Für das Ultraviolett liegen Angaben von Gamgee[1]) und Grabe[2]) vor. Ersterer sagt, die alcalische Lösung zeige nur schwache continuirliche Absorption, die saure ein Band von h—M (410—373), sehr verdünnt von H—K (397—393). Grabe sagt umgekehrt, die alcalische Lösung gebe ein sehr verwaschenes Band 432—348, die saure schwache Absorption von H—Cd 12 (397—329). Ausserdem zeigten beide schwache Verdunkelung bei Cd12 (329) und Cd17 (274). Hiller[3]) will in der sauren Lösung Absorption bei 390—336, 330—280, von 243 an gefunden haben, während die alcalische von 420 an absorbire.

Es sind mehrere Verbindungen des Ht dargestellt, aber spectroscopisch kaum geprüft worden. Das CO-Ht und Cy-Ht ist schon besprochen. Hämin ist der Chlorwasserstoffester des Ht; darüber siehe weiter unten. Entsprechend ist wiederholt der Brom- und Jodwasserstoffester dargestellt.[4]) Linossier[5]) will auch ein NO_2-Ht erhalten haben; dasselbe zeige zwei Bänder zwischen D und E, die kaum zu unterscheiden von denen des NO_2Hb; aber bei letzterem seien die Bänder stärker, fast gleich stark, und mehr nach Violett gelegen, als bei NO_2Ht, bei welchem ferner das zweite Band unschärfer und schwächer als das erste sei.

Hämatinin. Nur Preyer[6]) spricht von diesem Stoff; getrocknetes Blut wird mit 97 % Alkohol und etwas Schwefelsäure extrahirt, eingedampft, mit Wasser gefällt, in Essigsäure und Aether gelöst, zur Trockne eingedampft, über Flamme erhitzt, bis theilweise Zersetzung eintritt. Dann kann man den Farbstoff mit Aether extrahiren, die Lösung zeigt Bänder 620—598 und 582—560, beide sehr blass, und Absorption von 518 an.

Hämatinsäuren sind von Küster[7]) durch Oxydation aus Ht dargestellt, eine zweibasische $C_8H_{10}O_5$ und eine dreibasische $C_8H_{10}O_6$. Küster[8]) zeigt ihren Zusammenhang mit Gallenfarbstoffen.

Hämatoïdin. Virchow[9]) fand in alten Blutergüssen einen Farbstoff, der

1) A. Gamgee, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276—279 (1896).

2) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).

3) R. Hiller, Dissert. Rostock 1904, bei C. Boldt.

4) Siehe z. B. Axenfeld, Centrbl. f. medic. Wiss. **23**. p. 833—835 (1885), wo sich ungenügende spectroscopische Angaben finden.

5) G. Linossier, Sur une combinaison de l'hématine avec le bioxyde d'azote. C. R. **104**. p. 1296—1298 (1887).

6) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, bei Mauke.

7) W. Küster, Beiträge zur Kenntniss des Hämatins. Ber. chem. Ges. **29**, I. p. 821—824 (1896).

8) W. Küster, Beiträge zur Kenntniss der Gallenfarbstoffe. Zs. f. physiol. Chem. **26**. p. 314—337 (1899).

9) R. Virchow, Die pathologischen Pigmente. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **1**. p. 379—402, 407—486 (1847).

aus Blut entstanden ist, und nannte ihn Hämatoïdin. Seine Farbe liegt zwischen Gelb und Rothbraun bis Schwarz. Es ist ein umfangreicher Streit entstanden, ob der Körper ein Gallenfarbstoff, speciell Bilirubin sei, oder nicht, an dem sich z. B. Holm, Preyer, Jaffé, Städeler, Nencki u. A. betheiligen. Darauf ist hier natürlich nicht einzugehen. Nach Ewald[1]) zeigen Krystalle keine Bänder, sondern nur continuirliche Absorption von 540—550 an. Einen ganz anderen Stoff hat offenbar Preyer[2]) im Auge, wenn er sagt, Hämatoïdin aus Corpora lutea mit Chloroform zeige zwei Bänder: 512—486, 467—456. Er hat hier offenbar ein Luteïn unter Händen gehabt. Denselben Stoff wird Städeler[3]) meinen, wenn er sagt, Hämatoïdin sei verwandt mit dem Eigelbfarbstoff. Wieder etwas Anderes müssen Nencki und Sieber[4]) vor sich gehabt haben, wenn sie finden, Hämatoïdin sei wahrscheinlich Bilirubin oder damit isomer.

Hämatoïn. Auch dieser Name ist von Preyer[2]) eingeführt: OHb wird mit viel Oxalsäure behandelt, dann nimmt Aether einen braunen Farbstoff auf. Denselben erhält Preyer aus faulem getrocknetem Blut mit schwefelsäurehaltigem Alcohol. Der Farbstoff soll eisenfreies Ht sein, wogegen Jäderholm[5]) protestirt. Nach dem Spectrum ist es einfach Ht. Preyer giebt als Bänder: 656—623, 588—581, 559—531, 515—500, Absorption von 465 an.

Hämatolin ist von Hoppe-Seyler[6]) ein Körper genannt worden, der aus Ht durch Schwefelsäure bei Abwesenheit von Sauerstoff entsteht. Er ist nicht näher untersucht worden.

Hämatoporphyrin (Htp). Dieses wichtige eisenfreie Spaltungsproduct des Hb ist von Hoppe-Seyler[6]) gefunden und benannt worden. Es entsteht namentlich aus Ht, wenn dies mit rauchender Salpetersäure auf 160° erhitzt, oder mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Es ist gut löslich in Mineralsäuren, Alcalien und Alcohol, in letzterem roth, in Alcalien gelbroth, in Säuren violettroth. Das Spectrum ist zuerst von Hoppe angenähert beschrieben, später sehr häufig gemessen worden. Nach Nencki und Sieber[7]) ist die Zusammensetzung: $C_{32}H_{34}N_4O_5$. Bei einer Darstellung durch Bromwasserstoff und Eisessig finden sie dagegen: $C_{16}H_{18}N_2O_3$; in letzterem Falle wäre es isomer mit Bilirubin.

Das grosse Interesse des Stoffes rührt daher, dass an ihm die Ver-

1) A. Ewald, Zs. f. Biologie **22**. p. 459—478 (1886).

2) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, bei Mauke.

3) G. Städeler, Notiz über den Farbstoff des Eigelbes. J. f. pract. Chem. **100**. p. 148—150 (1867).

4) M. Nencki u. N. Sieber, Arch. f. exper. Pathol. **18**. p. 401—422 (1884).

5) A. Jäderholm, Untersuchungen über den Blutfarbstoff und seine Derivate. Zs. f. Biologie **13**. p. 193—255 (1877).

6) F. Hoppe-Seyler, Medic.-chem. Untersuchungen p. 366—385 (1868).

7) M. Nencki u. N. Sieber, Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Arch. f. exper. Pathol. **18**. p. 401—422 (1884). Ueber das Hämatoporphyrin, ibid **24**. p. 430—446 (1888).

wandtschaft von Blut-, Gallen- und Harnfarbstoffen erkannt worden ist. Siehe darüber § 30 und 76. Htp findet sich häufig in pathologischem Harn.

Ich stelle im Folgenden die Angaben für die Spectra zusammen. Ein Stern bedeutet, dass die Wellenlängen von mir nach den Angaben oder Zeichnungen berechnet sind.

I. Saures Hämatoporphyrin.

*Jäderholm[1]) 1877	608	555 (Schatten von 589 bis zum 2. Band)	
*Nencki u. Sieber[2]) 1884	606—593	568—552 von 468 an	
Mac Munn[3]) 1886	607—591,	Schatten 583—576, 566—546	
Mac Munn[4]) 1887	605—591	587—568	568—542
*Le Nobel[5]) 1887	613—591		570—532
Garrod[6]) 1892	597—587,	Schatten 576—570, 557—541, Schatten 527—518	
Kratter[7]) 1892	610—590	585—546 (Max. etwa 557)	
Halliburton[8]) 1893	607—593	585—536	
*Schunck u. Marchlewski[9]) 1896	604—591	579—570	557—534
Nebelthau[10]) 1899	597—587		557—541
Arnold[11]) 1899	589—587	576—569	559—538
Neubauer[12]) 1899	599—587	578— ?	564—542
Formánek[13]) 1901	612—596,	Schatten 584—560, 560—545, von 500 an	
Naumann[14]) 1902	606—591	589—544 (stärker von 567 an)	

Formánek sagt, die Lage der Bänder sei variabel, hänge von der Temperatur ab, bei welcher das Htp bereitet wurde, von der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure, von dem Umstand, ob man frisches oder altes Blut oder Hb zur Darstellung benutzt habe. Das Maximum des ersten schwächeren Streifen liege zwischen 6045 und 5990, das des stärkeren zweiten zwischen 558 und 553. Garrod[15]) findet auch Verschiedenheiten je nach dem

1) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie **13**. p. 193—255 (1877).

2) M. Nencki u. N. Sieber, Arch. f. experim. Pathol. **18**. p. 401—422 (1884).

3) C. A. Mac Munn, J. of physiol. **7**. p. 240—252 (1886).

4) C. A. Mac Munn, J. of physiol. **8**. p. 51—65 (1887).

5) Le Nobel, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **40**, p. 501—523 (1887).

6) A. E. Garrod, On the occurrence and detection of haematoporphyrin in the urine. J. of Physiol. **13**. p. 598—620 (1892).

7) J. Kratter, Ueber den Werth des Hämatoporphyrinspectrums für den forensischen Blutnachweis. Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medic. (3) **4**. p. 62—75 (1892).

8) W. D. Halliburton, Lehrbuch der chemischen Physiologie und Pathologie. Deutsch bearb. von K. Kaiser. Heidelb. 1893.

9) E. Schunck u. L. Marchlewski, Phylloporphyrin und Haematoporphyrin: a comparison. Proc. Roy. Soc. **59**. p. 233—235 (1896).

10) E. Nebelthau, Beitrag zur Lehre vom Hämatoporphyrin des Harns. Zs. f. physiol. Chem. **27**. p. 324—334 (1899).

11) V. Arnold, Ein Beitrag zur Spectroscopie des Blutes. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **37**. p. 465—468 (1899).

12) O. Neubauer, Arch. f. experim. Pathol. **43**. p. 456—470 (1899).

13) J. Formánek, Zs. f. analyt. Chem. **40**. p. 505—523 (1901).

14) L. Naumann, Ueber das spectroscopische Verhalten der Blutfarbstoffe. Dissert. Leipzig 1902, bei Georgi.

15) A. E. Garrod, J. of physiol. **13**. p. 598—620 (1892).

Lösungsmittel. — Nach Marchlewski[1]) zeigt eine concentrirte Lösung noch zwei schwache Bänder bei F (486).

Eine sehr genaue Untersuchung der Htp-Spectra liefert Schulz[2]). Für das saure Spectrum findet er Folgendes: die Lösung in Schwefelsäure zeigt allmähliche Veränderungen: Anfangs erhält man I 625—618, II 605—599, verbunden durch Schatten mit III 584—552 (bestehend aus drei Theilen: α 574—569, β 567—561, γ 559—552), verbunden durch Schatten mit IV 544—525 (darin stärker α 544—533, β 531—525), Schatten, V 508—496. — Nach einiger Zeit ist I verschwunden, II stärker geworden, verbunden durch Schatten mit neuem Streif a 594—591, verbunden durch Schatten mit III 584—551 (mit Structur wie oben), verbunden durch Schatten mit IV 540—526 (darin stärker α 540—533, β 531—526), Schatten bis V 506—498. — Noch später sieht man: II schwächer geworden, Schatten, a 596—589 stärker geworden, Schatten, III 581—542 (darin stärker α 576—571, β und γ 565—542), Schatten, IV 530—525. — Mit viel Säure erhält man: a 600—588 (sehr stark), Schatten, III 580—539 (darin α 580—571 schwach, β und γ 564—539 sehr stark), Schatten, IV β 530—525, Schatten, b 518—506.

Wie Schwefelsäure verhalten sich auch Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, schwächer wirken Oxalsäure und Weinsäure, noch schwächer Essigsäure. In saurer Lösung, welche ein Jahr alt war, sah man: a 615—600, III 592—548 (darin α 592—584, β und γ 574—548), IV β 536—532, b 521—511. Das Spectrum ist somit höchst variabel.

II. Alcalisches Hämatoporphyrin.

Mac Munn[3]) 1886	627—6205	5805—563	544—532	513—4925	
Mac Munn[4]) 1887	633—6125	587—564	549—529	5185—488	
Mac Munn[5]) 1887	636—622—619 Schatten	6075—601		591—564	549—526
	5155—488				
*Garrod[6]) 1892	633—621	573—564	546—527	515—494	
Kratter 1892	630—614	598—560	544—530	519—485	
Halliburton[7]) 1893	633—612	589—564	549—529	518—488	
*Schunck u. Marchlewski[8]) 1896	636—628	620—617	603—598	583—560	538—514
	503—467				
Tschirch[9]) 1896	645—625	590—570	550—530	513—490	
Tschirch 1896	630—620	610—600	580—555	540—520	510—490

1) L. Marchlewski, Bull. intern. de l'acad. de Cracovie 1902 p. 223—226.

2) A. Schulz, Das spectrale Verhalten des Hämatoporphyrins. Engelmann Arch. f. Physiol. 1904. Supplembd., erste Hälfte p. 271—284.

3) C. A. Mac Munn, J. of physiol. **7**. p. 240—252 (1886).

4) C. A. Mac Munn, J. of physiol. **8**. p. 51—65 (1887).

5) C. A. Mac Munn, ibid **8**. p. 384—390 (1887).

6) A. E. Garrod, J. of physiol. **13**. p. 598—620 (1892).

7) W. D. Halliburton, Lehrbuch d. chem. Physiol. u. Pathol. Deutsch von K. Kaiser. Heidelb. 1893.

8) E. Schunck u. L. Marchlewski, Phylloporphyrin and Haematoporphyrin: a comparison. Proc. Roy. Soc. **59**. p. 233—235 (1896).

9) A. Tschirch, Ber. chem. Ges. **29**, II p. 1766—1770 (1896).

Nebelthau[1]) 1899	621—610	?	555—528	514—498
Arnold[2]) 1899	623—615	596—561	540—526	511—489
Neubauer[3]) 1899	626—616	583—577—561	546 - 530	518—494
Formánek[4]) 1901	633—616	589—566	550—535	520—498
Naumann 1902	618—607	590—560	547—533	von 516 an
*Le Nobel[5]) 1887	642—630	589—567	553—532	508—488

Nach Schunck und Marchlewski besteht in der Lösung in Aether das Band 583—560 in Wahrheit noch aus vier Bändern.

Es giebt noch eine ganze Reihe von Messungen an Htp aus Harn und von Thieren, namentlich von Garrod und Mac Munn. Sie weichen zum Theil etwas ab, ich übergehe sie hier. — Für das alcalische Spectrum giebt Formánek eine Veränderlichkeit der Lage der Bänder an; ihre Maxima schwanken zwischen 626 und 6205, 5770 und 5705, 5445 und 5380, 5110 und 5050. Auch andere Autoren, z. B. Nebelthau, Garrod u. A. sprechen von der Veränderlichkeit des Spectrums, namentlich scheint der erste Streif bald doppelt, bald einfach gefunden zu sein.

Für die alcalisch-alcoholische Lösung macht Schulz detaillirte Angaben. In schwach ammoniaçalischer Lösung sieht man:

I 625—614, II 599—595, III 584—565 (darin stärker $\alpha + \beta$ 573—565), IV 543—527, Schatten, V 518—488. In stark alcalischer Lösung:

I 624—614, III 584—563 (darin stärker 571—563), IV 543—525, Schatten, V 516—485.

Diese Angaben beziehen sich auf Htp, welches nach den Angaben von Nencki und Sieber hergestellt ist. Bei anderem Htp fehlte das Band II 599—595, dafür war ein Band vorhanden bei 650—640. In der That geben wenige Beobachter das langwellige Band. Neubauer[6]) misst es zu 650—639; es trete bisweilen neben den übrigen vier auf.

Bei Zusatz einer Spur Zinkchlorid wandelt sich das Spectrum; man erhält nach Schulz anfangs: I 616—608, III 585—560 (darin stärker 585—571 und $\alpha + \beta$ 566—560), Schatten bis IV 550—528, Schatten bis V 514—495. Etwas später ist I schwächer, III 586—562 (dieselbe Structur). Schatten, IV 552—523, Schatten, V 516—495. Noch später ist I verschwunden, III 589—570, Schatten, IV 560—526, Schatten, V 512—501 (schwach). Neubauer giebt für das Spectrum, welches er metallisches Spectrum des Htp nennt: 586—570, 558—534.

Auch das neutrale Htp beschreibt Schulz; in Alcohol findet er I 625—617, II 605—599, III 584—555 (darin α 573—568, β 566—562,

1) E. Nebelthau, Zs. f. physiol. Chem. **27**. p. 324—334 (1899).
2) V. Arnold, Centrbl. medic. Wiss. **37**. p. 465—468 (1899).
3) O. Neubauer, Arch. f. exper. Pathol. **43**. p. 455—470 (1899).
4) J. Formánek, Zs. f. analyt. Chem. **40**. p. 505—523 (1901).
5) C. Le Nobel, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **40**. p. 501—523 (1887).
6) O. Neubauer, Hämatoporphyrin und Sulfonalvergiftung. Arch. f. experim. Pathol. **43**. p. 456—470 (1899).

γ 558—555), Schatten bis IV 543—525, Schatten bis V 514—486. **Neubauer** misst: 626—615, 606—595, 572—553, 538—521, 510—489.

Im Ultraviolett hat Htp nach Gamgee[1]) ein Band von h—H (410—397), nach Tschirch[2]) von H—K (397—393), nach Hiller[3]) dagegen soll es von 420 an continuirlich absorbiren.

Es sind noch einige Spectra von Verbindungen des Htp beschrieben. Nencki und Sieber[4]) stellen salzsaures Htp in Krystallen her; wenn ihnen Salzsäure und Feuchtigkeit anhaftet, zeigen sie die beiden Bänder des sauren Htp; werden sie getrocknet, so sind sie in Wasser nicht mehr ganz löslich, wohl in Alcohol, und zeigen dann fünf Bänder, wie sie Le Nobel[5]) für sein Isohämatoporphyrin beschreibt. Geringer Zusatz von Mineralsäuren erzeugt wieder die beiden Bänder. Aus Htp in saurer Lösung entsteht durch nascirenden Wasserstoff ein dem Urobilin ähnlicher Körper, gelb mit einem Band zwischen b und F.

Eine Zinkverbindung ist mehrfach beschrieben: Hammarsten[6]) findet, dass, wenn man zu einer ammoniacalischen Lösung von Htp Chlorzink zusetze, das erste und vierte Band des alcalischen Htp verschwinde, nur die beiden mittleren bleiben; die Reaction könne aber mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Garrod[7]) giebt für diese beiden Bänder der Verbindung: 586—570, 552—532, in concentrirter Lösung sehe man noch ein schwaches Band dazwischen. Ein Vergleich mit den Messungen Garrod's für alcalisches Htp zeigt erheblich verschiedene Lage der Bänder. — Schunck und Marchlewski[8]) geben eine Zeichnung des Spectrums, welche auch zwei Bänder zeigt; es lässt sich etwa ablesen: 584—567, 541—521. — Endlich giebt Nebelthau[9]) für die durch Zinkacetat gebildete Verbindung: 590—572, 560—522, die sich nach 48 Stunden verschoben haben bis 587—569, 560—522. Die Lage dieser Bänder, ebenso wie des alcalischen Htp, sei nicht nur von Concentration und Alter der Lösung, sondern auch von der Menge des zugesetzten Alcali abhängig. Er giebt Zahlenbeispiele dafür.

Ferner haben Schunck und Marchlewski und Marchlewski[10]) allein eine Bromverbindung beschrieben und das Spectrum gezeichnet. Arnold[11]) findet, es gebe zwei Verbindungen mit Brom, eine violette und

1) A. Gamgee, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276—279 (1896).
2) A. Tschirch, Ber. chem. Ges. **29**. II p. 1766—1770 (1896).
3) R. Hiller, Dissertat. Rostock 1904.
4) M. Nencki u. N. Sieber, Arch. f. exper. Pathol. **24**. p. 430—446 (1888).
5) C. Le Nobel, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **40**. p. 501—523 (1887).
6) O. Hammarsten, Ueber Hämatoporphyrin. Skandin. Arch. f. Physiol. **3**. p. 319—343 (1892).
7) A. E. Garrod, J. of physiol. **13**. p. 598—620 (1892).
8) E. Schunck u. L. Marchlewski, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 233—235 (1896).
9) E. Nebelthau, Zs. f. physiol. Chem. **27**. p. 324—334 (1899).
10) L. Marchlewski, Bull. internat. de l'acad. de Cracovie 1902 p. 223—226.
11) V. Arnold, Centrbl. f. d. medic. Wiss. **37**. p. 465—468 (1899).

eine grüne: füge man zu einer sauren Lösung von Htp einen Tropfen wässriger Bromlösung, so färbe sich die Flüssigkeit violett, zeige die Bänder 650—619 (Max. 650—636), 598—587, 576—539 (Max. 559—540), 511—488. Fügt man concentrirte Salzsäure zu, so wird die Lösung stahlblau, zeigt die Bänder 629—615 (Max. 621—615), 598—587, 576—536 (Max. 558—540). Wird zur violetten Lösung Kalilauge gefügt, so wird sie braun, das Spectrum zeigt: 651—619 (Max. 651—634), 597—560, 541—526, 511—489. — Wird zur violetten Lösung, der ersten Bromverbindung, mehr Brom gefügt, so wird sie schmutziggrau, das Spectrum zeigt jetzt: 650—615 (Max. 650—635), 592—573, 538—526, 512—488. Zusatz von Alcali ändert jetzt nichts. Zusatz von Salzsäure macht deutlicher grün, die Lösung zeigt dann nur ein Band 635—612.

Nencki und Zaleski[1]) haben den Dimethyläther und Diäthyläther des Htp dargestellt; ihre Spectra sind identisch mit denen des Htp, nur alle Bänder etwas nach Violett verschoben.

Hämatoporphyrinhydrat Bei Htp ist bemerkt, dass Nencki und Sieber[2]) das Htp ausser durch Schwefelsäure, wie es gewöhnlich geschieht, auch durch Bromwasserstoff und Eisessig dargestellt haben; dabei ergab sich eine andere chemische Zusammensetzung, nämlich $C_{16}H_{18}N_2O_3$ gegen $C_{32}H_{34}N_4O_5$: man kann ersteres als Hydrat des zweiten auffassen: $(C_{16}H_{18}N_2O_3)_2 = C_{32}H_{34}N_4O_5 + H_2O$. Daher wird es von manchen Autoren als Hämatoporphyrinhydrat bezeichnet. Spectroscopisch unterscheidet es sich nicht von Htp (vergl. jedoch Htp.).

Hämatoporphyroïdin ist ein von Le Nobel[3]) eingeführter Name für ein Zersetzungsproduct des Htp, das bei längerer Einwirkung von Reductionsmitteln auf Ht entstehen soll. Es zeige in alcalischer Lösung: *637—616, 589—560, 544—523, 506—496; in schwach saurer alcoholischer Lösung: *648—622, 590—554, 546—521, 506—493; in stark saurer Lösung: *608—586, 561—526.

Hämatosin wird von Chevreul das Ht genannt.

Hämin. Teichmann[4]) erhielt durch die Wirkung von Essigsäure und Chlornatrium bei höherer Temperatur auf Blut Krystalle, die man Teichmann'sche Krystalle nennt. Teichmann selbst erklärte, der Stoff sei nicht Ht, und nannte ihn Hämin. Später beschäftigte sich Rollett[5]) mit

1) M. Nencki u. J. Zaleski, Zs. f. physiol. Chem. **30**. p. 384—435 (1900).

2) M. Nencki u. N. Sieber, Ueber das Hämatoporphyrin. Arch. f. exper. Pathol. **24**. p. 430—146 (1888).

3) C. Le Nobel, Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Hämatin und das Vorkommen der Reductionsproducte im pathologischen Harne. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **40**. p. 501—523 (1887).

4) L. Teichmann, Ueber die Krystallisation der organischen Bestandtheile des Blutes. Zs. f. rationelle Medicin (2) **3**. p. 375—388 (1853).

5) A. Rollett, Kurze Mittheilung einiger Resultate über die Farbstoffe, welche sich unter dem Einflusse von Säuren aus dem Blute abscheiden. Wien. Ber. Math.-Naturw. Kl. **48**, I. p. 223—321 (1863).

ihnen, erklärte sie für Ht, während Hoppe-Seyler[1]), welcher sie analysirte, sie für das Chlorhydrat von Ht hielt. Diese Ansicht hat sich gehalten, bis Nencki und Sieber[2]) zeigten, dass sie nicht richtig sei, sondern dass Hämin die Chlorverbindung, ein Salzsäureester des Ht sei. Nach Küster[3]) ist Hämin = $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$, während Nencki und Sieber[4]) eine abweichende Zusammensetzung finden: $C_{32}H_{31}O_3N_4ClFe$. Vorher hatten Nencki und Sieber[5]) als Hämin definirt einen Körper $C_{32}H_{30}O_3N_4Fe$.

Ueber das Absorptionsspectrum ist sehr wenig bekannt. Hoppe-Seyler[6]) sagt, Häminkrystalle in Ammoniak geben einen Absorptionsstreif 643—589, am dunkelsten von 643—606; bei Verdünnung liege das Maximum bei 624. Nencki und Sieber[5]) finden für ihre Häminkrystalle einen Absorptionsstreif etwa 632—615, Absorption von 559 an. Indessen sei die Lage des Streifens sehr vom Säuregehalt abhängig. — Ewald[7]) findet die Häminkrystalle dichroitisch. In einer Richtung erscheinen sie gelbbraun, zeigen dann keine Bänder, sondern nur beide Enden des Spectrums stark geschwächt; am durchlässigsten sind sie bei 600. In der andern Stellung erscheinen sie schwarz, alles Licht ist sehr stark geschwächt, bei 669 ist ein Maximum der Absorption sichtbar. — Grabe[8]) sagt, Hämin zeige im Ultraviolett ein Band etwa bei H (397). Alle diese Angaben stimmen schlecht zusammen.

Aus neuester Zeit liegen folgende Angaben von Hepter und Marchlewski[9]) vor: In verdünnter Chloroformlösung mit Chinin und mit etwas Essigsäure sieht man die Bänder: 655—630, 555—534, 524—497; bei grosser Concentration fliessen das zweite und dritte Band zusammen, dann sieht man noch ein schwaches Band auf D. Der Dimethyläther zeigt: 647—630, 561—538, 518—500, also kaum abweichend. — Ohne Essigsäure hat die Lösung röthlicheren Ton, man sieht dann: 615—582, 506—475, das zweite Band schlecht definirt.

In alcoholischer Lösung sieht man nur zwei Bänder, das erste etwa an der Stelle des zweiten in Chloroform, das zweite noch mehr nach Violett, als das dritte in Chloroform. Alle Lösungen zeigen noch ein Band im Ultraviolett in der Gegend der Thalliumlinie (λ 378).

Von Nencki und Zaleski[10]) sind Verbindungen hergestellt: Acethämin,

---

1) F. Hoppe-Seyler, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **29**. p. 597—600 (1864).

2) M. Nencki u. N. Sieber, Arch. f. exper. Pathol. **18**. p. 401—422 (1884).

3) W. Küster, Ueber die nach verschiedenen Methoden hergestellten Hämine, das Dehydrochloridhämin und das Hämatin. Zs. f. physiol. Chem. **40**. p. 391—428 (1903/04).

4) M. Nencki u. N. Sieber, Arch. f. exper. Pathol. **20**. p. 325—332 (1886).

5) M. Nencki u. N. Sieber, Arch. f. exper. Pathol. **18**. p. 401—422 (1884).

6) F. Hoppe-Seyler, Medic.-chem. Untersuchungen, p. 151—159 (1866).

7) A. Ewald, Zs. f. Biologie **22**. p. 459—478 (1886).

8) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).

9) J. Hepter u. L. Marchlewski, Zur Kenntniss des Blutfarbstoffes. Ueber die Formel des Hämins. Zs. f. physiol. Chem. **42**. p. 65—69 (1904).

10) M. Nencki u. J. Zaleski, Zs. f. physiol. Chem. **30**. p. 384—435 (1900).

Dimethylhämin, Diäthylhämin, Monoamylacethämin. Alle zeigen in Lösung dasselbe Absorptionsspectrum: 647—630, 561—538, 518—500. Auch Schalfejeff[1]) hat ein Acethämin, Mörner[2]) spricht von β-Hämin; beide sind nach Küster[3]) identisch mit Hämin.[4])

Hämochromogen. Stokes[5]) hatte gefunden, dass wie Hb, sein Cruorin, so auch Hämatin in oxydirtem und reducirtem Zustand vorkommen könne; in letzterem Falle zeige es zwei Bänder. Den gleichen Stoff stellte bald darauf Kühne[6]) aus Muskeln dar. Später fand Hoppe-Seyler[7]) einen Stoff, den er Hämochromogen nannte, welcher die Eigenschaften des reducirten Ht von Stokes zeige. Jäderholm[8]) erklärt das von Hoppe beschriebene Spectrum für ein Gemisch von Ht und Htp, Hoppe[9]) aber hält an seinem Namen fest, der Stokes'sche Name sei schlecht gewählt; Ht sei eine Ferriverbindung, Hämochromogen oder reducirtes Ht eine Ferroverbindung. Hoppe meint eine Verbindung mit CO hergestellt zu haben, ebenso Pregl[10]) und Szigeti[11]), Linossier[12]) eine Verbindung mit NO_2, deren Spectrum sehr ähnlich dem des NO_2—Hb sei.

Die verschiedenen Messungen stimmen für diesen Körper auffallend gut überein:

*Preyer[13]) 1871	570—550	534—520	von 460 an
*Kühne 1865	571—550	534—513	
*Marchand[14]) 1879	573—547	534—515	
Gamgee[15]) 1880	556.4	520.4	
Linossier[16]) 1888	557	522	
Hoppe-Seyler[17]) 1889	5653—5474	5269—5139	
Kratter[18]) 1892	569—550	541—513	

1) M. Schalfejeff, J. d. russischen physik.-chem. Ges. 1885. I. p. 30—37*; Ber. chem. Ges. **18**, II. Referate, p. 232—233.

2) K. A. H. Mörner, Nordisk med. Arkiv, Festschrift 1897*. Citirt von Küster.

3) W. Küster, Zs. f. physiol. Chem. **40**. p. 391—428 (1903/04).

4) Siehe dazu noch: K. A. H. Mörner, Zs. f. physiol. Chem. **41**. p. 542—547 (1904); J. Hepter u. L. Marchlewki, Zs. f. physiol. Chem. **41**. p. 65—69 (1904).

5) G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. **13**. p. 391—400 (1864).

6) W. Kühne, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **33**. p. 79—94 (1865).

7) F. Hoppe-Seyler, Medic.-chem. Untersuchungen, p. 366—385 (1868).

8) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie **13**. p. 193 - 255 (1877).

9) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **13**. p. 477—496 (1889).

10) F. Pregl, Zs. f. physiol. Chem. **44**. p. 173—181 (1905).

11) H. Szigeti, Wien. klin. Wochenschrift 1893, p. 311*; Maly, Jahresber. **23**. p. 132 (1893).

12) G. Linossier, C. R. **104**. p. 1296—1298 (1887).

13) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, bei Mauke.

14) F. Marchand, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **77**. p. 488—497 (1879).

15) A. Gamgee, A text-book of the physiological chemistry ... Bd. I. London 1880, bei Macmillan & Co.

16) G. Linossier, Sur la recherche spectroscopique du sang. Bull. soc. chim. **49**. p. 691—694 (1888).

17) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **13**. p. 477—496 (1889).

18) J. Kratter, Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medic. **4**. p. 62—75 (1892).

Halliburton[1]) 1893	569—542	535—504	
*Zeynek[2]) 1898	560	526	
Ziemke u. Müller[3]) 1901	565—554	536—523	von 519 an
Formánek[4]) 1901	570—550	540—520	schwach von 495, stark von 465 an
Naumann[5]) 1902	570—549	537—510	496—473

Formánek findet, in frisch bereiteter Lösung liegen die Maxima bei 559.1 und 529.2, dann verschieben sie sich, haben nach 12 Stunden ihre Endlage bei 554.7 und 525.8 erreicht. — Zeynek untersucht photometrisch, findet dabei noch ein ganz schwaches Absorptionsmaximum bei 627, wohl von Verunreinigung stammend. — Nach allgemeiner Angabe ist das erste Band stärker und relativ sehr scharf.

Für das Ultraviolett giebt Grabe[6]) ein Band 430—418, Gamgee[7]) dasselbe von G—h, Mitte 420 an, während nach Hiller[8]) von 420 an continuirliche Absorption beginnen soll.

Vergleiche auch Urospectrin unter den Farbstoffen des Harns.

Hämoglobin (Hb). Dieser Name ist von Hoppe-Seyler[9]) eingeführt und zwar zuerst für den Farbstoff, den wir heute Oxyhämoglobin nennen. Erst Stokes[10]) fand, dass der sauerstoffhaltige Blutfarbstoff sich reduciren lässt und dann ein besonderes Spectrum giebt. Er nannte ihn in diesem Zustand purpur Cruorin oder reducirtes Cruorin. Dann sprach man von reducirtem Hb, während jetzt allgemein unter Hb der sauerstofffreie Farbstoff verstanden wird, der sauerstoffhaltige aber O-Hb genannt wird. Stokes nahm als Reductionsmittel ammoniacalische Lösung von Ferrosulfat und Weinsäure (Stokes' Reagens) oder Schwefelammonium. Später sind noch verschiedene andere Substanzen benutzt, z. B. von Hüfner Hydrazinhydrat.

Die erste genaue Beschreibung des Spectrums liefert Hoppe-Seyler[11]), später sind viele Messungen theils an Lösungen, theils an Krystallen gemacht. Ich gebe im Folgenden die Liste der Messungen in chronologischer Reihenfolge, wobei ein Stern wieder bedeutet, dass der Autor nicht direct Wellenlängen angiebt.

1) W. D. Halliburton, Lehrbuch der chemischen Physiologie. Deutsch von K. Kaiser. Heidelberg 1893, bei Winter.

2) R. v. Zeynek, Ueber das Hämochromogen. Zs. f. physiol. Chem. **25**. p. 492—506 (1898).

3) E. Ziemke und Fr. Müller, Beiträge zur Spectroscopie des Blutes. Engelmann Arch. f. Physiol., 1901, Supplbd. p. 177—186.

4) J. Formánek, Zs. f. analyt. Chem. **40**. p. 505—523 (1901).

5) L. Naumann, Dissert. Leipzig 1902, bei Georgi.

6) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).

7) A. Gamgee, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276—279 (1896).

8) R. Hiller, Dissert. Rostock 1904, bei Boldt.

9) F. Hoppe-Seyler, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **23**. p. 446—451 (1862) und ibid. **29**. p. 233—235 (1864).

10) G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. **13**. p. 391—400 (1864).

11) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. analyt. Chem. **3**. p. 432—439 (1864).

*Hoppe-Seyler 1864	Schatten 600—586,	586—547,	Schatten 547—541
*Preyer[1]) 1868		545—537,	von 458 an
*Gamgee[2]) 1868		570—538	
*Preyer[3]) 1871		598—540,	Max. 552, von 458 an
Gamgee[4]) 1880		595—538,	Max. 550, von 450 an
*Jäderholm[5]) 1880		590—542	
Valentin[6]) 1882		596—528	
Kratter 1895		596—538	
Halliburton[7]) 1893		597—535	
Formánek[8]) 1901	Schatten 593—570,	570—540,	Max. 554.7, von 500, stärker von 475 an
Naumann[9]) 1902	616—606,	596—537	

Ewald[10]) findet in den pleochroitischen Krystallen das Max. je nach der Richtung bei 550 oder bei 546. Hermann[11]) sagt, der Streif sei nicht einfach, sondern doppelt, am rechten Ende sei ein schwacher Streif abgetrennt; er meint offenbar den Schatten, welchen z. B. Formánek bei 593—570 misst.

Für die kürzeren Wellen sind mehrere Angaben vorhanden. Zuerst findet Soret[12]) ein Band bei h (410) und ein zweites bei Cd 12 (329) Dann sagt Grabe[13]), ein Band liege bei 437—417, weiter sei Hb durchlässig bis 240. Gamgee[14]) legt das Band nach 426, findet dann[15]) auch die Angabe von Soret, dass noch ein Band bei 274 liege, unrichtig. Dagegen giebt wieder Hiller[16]) ein solches bei 332—278, Absorption von 250 an.

Das Hb verbindet sich mit verschiedenen Gasen, z. B. O, CO. Von Valentin[17]) wird auch die Einwirkung von Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff beschrieben, ohne besondere spectrale Reactionen; ebenso von Koschlakoff[18]). Auch Hoppe[19]) hat Arsen-

1) W. Preyer, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **1**. p. 395—454 (1868).
2) A. Gamgee, Phil. Trans. **158**, II. p. 589—625 (1868).
3) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, bei Mauke.
4) A. Gamgee, Physiological Chemistry, Bd. I, London 1880.
5) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie **16**. p. 1—23 (1880).
6) G. Valentin, Zs. f. Biologie **18**. p. 173—219 (1892).
7) W. D. Halliburton, Lehrb. der chemischen Physiologie... Deutsch von K. Kaiser. Heidelberg 1893, bei Winter.
8) J. Formánek, Zs. f. analyt. Chem. **40**. p. 505—523 (1901).
9) L. Naumann, Dissert. Leipzig 1902, bei Georgi.
10) A. Ewald, Zs. f. Biologie **22**. p. 459—479 (1886).
11) L. Hermann, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **43**. p. 253 (1888).
12) J. L. Soret, Arch. des sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429—494 (1883).
13) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).
14) A. Gamgee, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276—279 (1896).
15) A. Gamgee, Proc. Roy. soc. **70**. p. 79—83 (1902).
16) R. Hiller, Dissert. Rostock 1904, bei Boldt.
17) G. Valentin, Zs. f. Biologie **18**. p. 173—219 (1882).
18) D. Koschlakoff u. L. Popoff, Centrbl. f. d. medic. Wiss. **5**. p. 403—405 (1867); D. Koschlakoff u. J. Bogomoloff, ibid. **6**. p. 609—610, 627—629 (1868).
19) F. Hoppe-Seyler, Centrbl. f. d. medic. Wiss. **1** p. 433—434 (1863).

wasserstoff untersucht. Bistrow und Liebreich[1]) glauben eine Verbindung mit C_2H_2 erhalten zu haben. Bohr[2]) hält Verbindungen mit CO_2 für möglich, es wird von Karbohb gesprochen. Auch Torup[3]) beschäftigt sich mit dieser Verbindung; sie zeige ein Band mit Maximum bei 553.3, während das Maximum für Hb bei 559.2 liege (was offenbar ganz falsch ist). Wird CO_2Hb mit Luft geschüttelt, so entsteht nicht OHb, sondern ein schmutzig ziegelrother Niederschlag, der in der Flüssigkeit suspendirt zwei Bänder zeigt, ähnlich wie OHb, aber weniger scharf begrenzt; er sei am ähnlichsten dem Parahb.

Hämorhodin. Gekochtes Fleisch ist manchmal roth; Lehmann[4]) findet, das komme von salpetriger Säure. Aus Schinken, Wurst u. s. w. kann man mit Alcohol einen rothen Farbstoff ausziehen, der Hämorhodin genannt wird; er zeige ein Band links von D und ein zweites links von E, das zweite oft schlecht, und Absorption von b an. Bei Zusatz von Säuren, Alcalien, Schwefelammonium entsteht das Spectrum von saurem oder alcalischem Ht oder von Hämochromogen. — Wohl von demselben Stoff spricht v. Vorkampff-Laue[5]), der ihn Schinkenfarbstoff nennt. Vielleicht ist auch das Nitrit-Methb von Kobert[6]) damit identisch. (Vergl. Methb.)

Hämorubin. Nach Lehmann entsteht dieser Farbstoff durch Kochen von Fleisch mit Spuren von Schwefelsäure und Nitrit.

Hämosiderin ist ein von Neumann[7]) in Extravasaten neben Hämatoïdin gefundener Farbstoff. Nach neueren Untersuchungen ist es nichts anderes, als ein aus dem Blut ausgeschiedenes Eisensalz. Quincke[8]) hat den Stoff Siderin genannt, Aucher und Lapique[9]): Rubigine.

Hämoverdin. Wenn Thiere mit Phenylhydrazin vergiftet sind, kann man aus dem Blut nach Lewin[10]) einen grünen Farbstoff, Hämoverdin, ziehen. Er ist gut löslich in Aceton, wenig in Aether; die Lösung sieht grün in dünner, braunroth in dicker Schicht aus. Sie zeigt ein Band vor D, breiter als das entsprechende von OHb, zwei schmale, die den Abstand C—D in drei gleiche Theile theilen, und ein Band bei D$^1/_2$E.

---

1) O. Liebreich u. Bistrow, Ber. Chem. Ges. 1. p. 220 (1868).

2) Chr. Bohr, Ueber die Verbindung des Hämoglobins mit Kohlensäure. Festschrift für C. Ludwig, p. 164—172. Leipzig bei Vogel, 1887; Skandin. Arch. f. Physiol. **8**. p. 161*.

3) S. Torup, Om Blodets Kulsyrebinding med saerligt Hensyn til Hämoglobinets Kulsyreforbindelse. Kjöpenhagen 1887.* Maly Jahresber. **17**. p. 115—120 (1887).

4) K. B. Lehmann, Ueber das Hämorhodin, ein neues weit verbreitetes Blutstoffderivat. Sitzber. phys.-medic. Ges. Würzburg 1899. p. 51—61.

5) A. v. Vorkampff-Laue, Beiträge zur Kenntniss des Methämoglobins und seiner Derivate. Dissert. Dorpat 1892.

6) H. Kobert, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **82**. p. 603—636 (1900).

7) E. Neumann, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **111**. p. 25—48 (1888).

8) H. Quincke, Deutsch. Arch. f. klin. Medic. **25**. p. 580, **27**. p 193*.

9) Aucher et L. Lapicque, C. R. soc. biolog. 1895*. Siehe dazu: Cl. Regaud, C. R. soc. biolog. (10) **4**. p. 361 - 363, 484—486 (1897).

10) L. Lewin, C. R. **133**. p 599—601 (1901).

Hexahydrohämatoporphyrin. Nencki und Sieber[1]) erhalten durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Ht diesen Körper, für welchen die Analyse $C_{32}H_{38}N_4O_5$ ergiebt; daneben entsteht noch ein Farbstoff mit den Eigenschaften des Urobilins. In concentrirter alcoholischer Lösung zeigt er ein Band 580—571, Absorption von 561 an. Verdünnt man mit Alcohol, so erscheinen: 580—573, 540—531, 511—491. Letzteres ist der Urobilinstreif. Le Nobel[2]) findet in alcoholischer Lösung: 586—560, 549—525, 507—488.

Isohämatoporphyrin. Le Nobel[2]) hat diesen Namen eingeführt für einen Körper, den er aus Ht und Htp dargestellt habe. Er zeige ein Spectrum mit fünf Bändern, identisch mit dem Urohämatin von Mac Munn. Nencki und Sieber[3]) erhalten das gleiche Spectrum von salzsaurem Htp, wenn dasselbe getrocknet, dann in Alcohol gelöst wird. Le Nobel giebt Zeichnungen, aus denen ich ablese: in alcoholischer Lösung: 660—650, 640—627, 589—556, 538—519, 508—490. In stärker saurer Lösung: 620—589, 569—535.

Karbohämoglobin, siehe Hämoglobin.

Kathämoglobin. Arnold[4]) hat sogenanntes neutrales Ht beschrieben, welches zwei Bänder 575—556, 546—516 zeige. Van Klaveren[5]) findet, der Körper sei kein Ht, sondern stehe dem Hb sehr nahe, enthalte nur weniger Eisen. Er schlägt den Namen Kathb vor.

Mesoporphyrin. Nachdem durch die Arbeiten von Nencki, Sieber, Schunck, Marchlewski für das Htp die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$, für Phylloporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O$ aufgestellt war, suchten Nencki und Zaleski[6]) von ersterem durch Reduction zum zweiten zu gelangen. Wenn das auch nicht völlig glückte, konnten sie doch durch Behandlung des Htp mit jodwasserstoffhaltigem Eisessig und Phosphoniumjodid ein Sauerstoffatom abspalten. So entsteht der Körper $C_{16}H_{18}N_2O_2$, der Mesoporphyrin genannt wird. Die alcalische Lösung ist braunroth, die saure schön roth mit rother Fluorescenz. Die Absorptionsspectra sind von denen des Phylloporphyrins nicht zu unterscheiden, während zwischen Phylloporphyrin und Htp eine deutliche Verschiebung vorhanden ist.

---

1) M. Nencki u. N. Sieber, Arch. f. exper. Pathol. **18.** p. 401—422 (1884).

2) Le Nobel, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **40.** p. 501—523 (1887).

3) M. Nencki u. N. Sieber, Arch. f. exper. Pathol. **24.** p. 430—446 (1888).

4) V. Arnold, Ueber das neutrale Hämatinspectrum. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **37.** p. 833—836, 849—851 (1899).

5) K. H. L. Van Klaveren, Ueber den von V. Arnold als „neutrales Hämatin" beschriebenen Farbstoff. Zs. f. physiol. Chem. **33.** p. 293—309 (1901).

6) M. Nencki und J. Zaleski, Ueber die Reductionsproducte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und über die Constitution des Hämins und seiner Derivate. Ber. chem. Ges. **34,** I. p. 997—1010 (1901). Siehe auch J. Zaleski, Untersuchungen über das Mesoporphyrin. Bull. internat. acad. de Cracovie 1902, p. 513—532; Zs. f. physiol. Chem. **37.** p. 54—74 (1902).

Marchlewski[1]) findet noch einen kleinen Unterschied zwischen Phylloporphyrin und Mesoporphyrin in Aether; er giebt

Phyllop. 625—620, 616—610, 600—595, 581—573, 570—566, 536—520, 506—478.

Mesop. 626—622, 618—611, 601—596, 582—573, 572—567, 537—522, 508—479.

In sehr concentrirter Lösung geben alle drei Porphyrine noch zwei schwache Bänder bei F; ferner haben sie alle ein Band hinter 404, Mesoporphyrin und Phylloporphyrin ein zweites bei der Tl-Linie 378. In saurer Lösung sind die Spectra identisch. Marchlewski giebt auch eine Zeichnung des Bromderivates. Vergl. Cap. I.

Methämoglobin (Methb). Kaum ein anderer Stoff hat so viel Arbeiten hervorgerufen, wie dieser. Der Streit, ob er mehr oder weniger Sauerstoff enthalte, als OHb, und die schliessliche Erkenntniss, dass beide gleich viel enthalten, im Methb aber der Sauerstoff fester gebunden ist, ist in der historischen Einleitung besprochen. Ebenso sind die zahllosen Entstehungsweisen des Methb dort angegeben. Dass Harnack den durch Säuren entstandenen Stoff als Acidhb vom Methb unterscheiden will, dass ich dies aber nicht für berechtigt halte, habe ich bei Acidhb auseinandergesetzt.

Das Methb ist von Hoppe-Seyler und Stokes schon in ihren ersten Arbeiten bemerkt worden, der Name aber von Hoppe-Seyler[2]) 1864 vorgeschlagen. Sorby[3]) führt für denselben Stoff 1865 den Namen braunes Cruorin ein, Gamgee[4]) findet durch die Einwirkung von Nitriten auf Blut einen besonderen Stoff, aber Sorby[5]) und Lankester[6]) erkennen, dass es sich immer um Methb handelt. — Dass v. Vorkampff-Laue[7]) zwei Arten von Methb annehmen zu sollen glaubt, ist schon früher gesagt (§. 73).

Das Spectrum ist verschieden, je nachdem, ob die Lösung sauer oder neutral, oder ob sie alcalisch ist. In der sauren und neutralen Lösung sieht man vier Bänder, für welche sich folgende Messungen vorfinden, die chronologisch geordnet und mit einem Stern versehen sind, wenn ich die Wellenlängen aus den Angaben berechnet habe:

---

1) L. Marchlewski, Phylloporphyrin and Mesoporphyrin: a comparison. Bull. internat. acad. de Cracovie 1902, p. 223—226.

2) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. analyt. Chem. **3**. p. 440—443 (1864).

3) H. C. Sorby, Quart. J. of sc. **2**. p. 198—215 (1865); Chem. News **11**. p. 186—188, 194—196, 232—234, 256—258 (1865).

4) A. Gamgee, Phil. Trans. **158**, II p. 589—625 (1868).

5) H. C. Sorby, Quart. J. microsc. sc. **10**. p. 400—402 (1870).

6) E. Ray Lankester, Note on Methaemoglobin. Quart. J. microsc. sc. **10**. p. 402—405 (1870).

7) A. v. Vorkampff-Laue, Dissert. Dorpat 1902.

I. Methämoglobin, sauer oder neutral.

*Preyer[1]) 1868	639—613	—	—	—
*Gamgee[2]) 1868	637—628	589—570	544—526	—
*Preyer[3]) 1871	649—610	588—581	559—531	515—500
Vierordt[4]) 1876	649—612	584—577	551—533	—
	643—613	584—570	546—525	—
*Jäderholm[5]) 1877	636—618	580	549—527	510—482
*Marchand[6]) 1879	654—618 Max. 630	—	—	—
*Jäderholm[7]) 1880	646—622	589—568	551—531	516 - 485
Valentin[8]) 1882	640—620	—	—	—
Bertin-Sans[9]) 1888	633	580	5385	500
*Araki[10]) 1890	648—629	—	—	—
Dittrich[11]) 1892	632	?	540?	—
Halliburton[12]) 1893	647—622	587—571	552—532	514—490
Menzies[13]) 1895	630 (variabel)	579	541	500
Kobert[14]) 1900	652—630	—	—	—
Ziemke u. Müller[15]) 1901	630—620	588—579	556—542	518—486
Formánek[16]) 1901	640—625	588—568	554—530	514—499
Maxima	6340	5781	5417	5008
Naumann[17]) 1902	636—622	578—570	552—484	dann vollständige Absorption

Ewald[18]) hat Krystalle im polarisirten Licht untersucht. Sie sind polychroitisch, geben drei Farben und Spectra. In der einen Richtung sind sie fast farblos und zeigen keine messbaren Bänder; in der zweiten liegen Bänder bei 621, 570, 535, 493; in der dritten bei 627, 576, 537, 493.

Ueber die Zugehörigkeit der vier Bänder zu Methb ist man nicht einig. Sorby[19]) beschreibt bei seinem braunen Cruorin nur drei Bänder, Gamgee[2]) sagt auch, es seien drei Bänder vorhanden, aber das zweite

1) W. Preyer, Pflüger Arch f. ges. Physiol. **1.** p. 395—454 (1868).
2) A. Gamgee, Phil. Trans. **158**, II p. 589—625 (1868).
3) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871 bei Mauke.
4) K. Vierordt, Die quantitative Spectralanalyse ... Tübingen 1876, bei Laupp.
5) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie **13.** p. 193—255 (1877).
6) F. Marchand, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **77.** p. 488—497 (1879).
7) A. Jäderholm, Zs. f Biologie **16.** p. 1—23 (1880).
8) G. Valentin, Zs. f. Biologie **18.** p. 173—219 (1882).
9) H. Bertin-Sans, C. R. **106.** p. 1243—1245 (1888).
10) Trasaburo Araki, Zs. f. physiol. Chemie **14**, p. 405—415 (1890).
11) P. Dittrich, Arch. f. exper. Pathol. **29.** p. 247—281 (1892).
12) W. D. Halliburton, Lehrbuch der chemischen Physiologie ... Deutsch von K. Kaiser, Heidelb. bei Winter 1893.
13) J. A. Menzies, J. of physiol. **17.** p. 402—414 (1895).
14) R. Kobert, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **82.** p. 603—636 (1900).
15) E. Ziemke u. Fr. Müller, Engelmann Arch. f. Physiol. 1901, Supplementbd. p. 177—186.
16) J. Formánek, Zs. f. analyt. Chem. **40.** p. 505 - 523 (1901).
17) L. Naumann, Dissert. Leipzig 1902 bei Georgi.
18) A. Ewald, Zs. f. Biologie **22.** p. 459 - 479 (1886).
19) H. C. Sorby, Quart. J. of sc. **2.** p. 198—215 (1865); Chem. News. **11.** p. 186—188, 194—196, 232—234, 256—258 (1865).

und dritte sehr schwach. Preyer[1]) spricht nur von dem ersten Band, später[2]) giebt er alle vier. Lankester[3]) sieht vier Bänder, meint aber, das zweite und dritte rühre von Resten unveränderten OHb her, da die Lage identisch, nur die Streifen im Methb schwächer sind. Auch Hoppe-Seyler[4]) hat diese Ansicht wiederholt vertreten. Jäderholm[5]) bestreitet, dass der zweite und dritte Streif zu OHb gehören, denn bei Methb sei der zweite schwächer als der dritte, bei OHb umgekehrt. Ebenso äussert sich Vierordt[6]). Dem stimmt auch Bertin-Sans[7]) bei. Araki[8]) dagegen will nur den ersten und vierten Streif gelten lassen. Dittrich[9]) photometrirt das Spectrum; er findet, die Absorption beginne bei 660, erreiche ein Maximum bei 632, nehme ab bis 606. Dann bleibt sie constant bis 584, steigt bis 579, bleibt constant bis 553, wächst schnell bis 540, dann weiter langsam. Er will also nur den ersten Streif gelten lassen. Menzies[10]) hält wieder die beiden mittleren Streifen für OHb. Kobert[11]) spricht gar von sechs Bändern, deren Lage er aber nicht angiebt.

Im Violett findet Grabe[12]) ein Band 420—400, Gamgee[13]) giebt 4205; Hiller[14]) will noch ein Band bei 332—278 beobachtet haben.

II. Methämoglobin, alcalisch.

*Gamgee[15]) 1868	608—593	589—570	544—526	
*Marchand[16]) 1879	613—589	589—569	554—530	
*Jäderholm[5]) 1880	610—598	578—570	553—528	
*Hüfner u. Külz[17]) 1883	610—603	592—570	556—530	
Maxima	—	584	546	
Kratter[18]) 1892	610—569	darin stärker 610—600, 581—572	557—530	
Grabe[12]) 1894	—	—	555-525	415—405
Ziemke u. Müller[19]) 1901	605—589	589—579	558—535	
Naumann[20]) 1902	606—522 (stärker 582—566, 552—522).			

1) W. Preyer, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. 1. p. 395—454 (1868).
2) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, bei Mauke.
3) E. Ray Lankester, Quart. J. microsc. sc. 10. p. 402—405 (1870).
4) Siehe z. B. F. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. 1. p. 121—139 (1877).
5) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie 16. p. 1—23 (1880).
6) K. Vierordt, Die quantitative Spectralanalyse . . . . Tübingen 1876 bei Laupp.
7) H. Bertin-Sans, C. R. 106. p. 1243—1245 (1888).
8) Tr. Araki, Zs. f. physiol. Chem. 14. p. 405—415 (1890).
9) P. Dittrich, Arch. f. exper. Pathol. 29. p. 247—281 (1892).
10) J. A. Menzies, J. of physiol. 17. p. 402—414 (1895).
11) R. Kobert, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. 82. p. 603—636 (1900).
12) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. 34. p. 771—777 (1894).
13) A. Gamgee, Proc. Roy. Soc. 59. p. 276-279 (1896).
14) R. Hiller, Dissert. Rostock 1904 bei Boldt.
15) A. Gamgee, Phil. Trans. 158, III p. 589—625 (1868).
16) F. Marchand, Virchow Arch. f. pathol. Anat. 77. p. 488—497 (1879).
17) G. Hüfner u. R. Külz, Zs. f. physiol. Chem. 7. p. 366—374 (1883).
18) J. Kratter, Vierteljschr. f. gerichtl. Medic. (3) 4. p. 62—75 (1892).
19) E. Ziemke u. Fr. Müller, Engelmann Arch. f. Physiol. 1901. Supplembd. p. 177—186.
20) L. Naumann, Dissert. Leipzig 1902, bei Georgi.

Hier ist offenbar das zweite und dritte Band identisch mit dem der sauren Lösung, wäre also auch als OHb aufzufassen. Marchand findet aber kleine Unterschiede gegen OHb.

Es sind mehrere Verbindungen des Methb angenommen worden. Ueber die Verbindung mit Cyan siehe weiter vorn. Eine Verbindung mit Schwefel soll entstehen bei Einleiten von Schwefelwasserstoff, oder auch von diesem und Sauerstoff in Blut. Nach Araki[1]) zeigt das Spectrum 658—636, 626—611 mit verdunkeltem Zwischenraume. Ferner sollen die beiden OHb-Streifen sichtbar sein. Nach Grabe[2]) zeigt diese Verbindung in Violett noch den Streifen 427—415.

Auch Kobert[3]) nimmt die Existenz dieser Verbindung an. Ferner meint er eine lockere Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten zu haben, H_2O_2 Methb, welches zeige: 600—584, 558—545, 513—500; endlich glaubt er, es gebe auch ein Nitrit-Methb mit einem dem vorigen ähnlichen Spectrum.

Myohämatin ist ein zweifelhafter Stoff, den Mac Munn als Farbstoff der Muskeln gefunden zu haben glaubt. Der Muskelfarbstoff der Wirbelthiere ist zuerst von Kühne[4]) untersucht; er fand zwei Bänder: *588—570, 550—536, offenbar OHb. Er zeigt, dass man daraus Hb und Ht erhalte. Dann sagt Mac Munn[5]), er habe in Muskeln einen neuen Farbstoff gefunden, der die Absorptionsbänder: 613—593, 5675—5615, 5545—546 zeige, aber sehr variabel sei. In einer weiteren Abhandlung[6]) giebt er für reducirtes Myohämatin aus dem Taubenmuskel: 625—610, 5535—547 (stark), 526—514. Wenn die erste Lösung aus dem Muskel concentrirt werde, zeige sich: 589—571, 5535—545 und ein drittes Band. Dies sei „modificirtes Myoht." Myoht sei nahe verwandt mit Hb, man könne z. B. Htp daraus darstellen. Gegen Myoht tritt nun Levy[7]) ein. Er findet als Bänder des Myoht

von der Taube	5569—5474,	5211—5139
vom Hund	5569—5474,	5289—5091

Diese Bänder bildeten sich aber erst nach längerer Zeit, sie entsprächen also einem Zersetzungsproduct des Hb, und zwar meint er, es sei Hämochromogen. Die Zahlen scheinen mir freilich damit absolut nicht überein zu stimmen, denn Formánek z. B. giebt für letzteres 5591 und 5292 als Lage der Maxima, nach längerem Stehen 5547 und 5258.

1) Tr. Araki, Zs. f. physiol. Chem. **14**. p. 405—415 1890).
2) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).
3) R. Kobert, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **82**. p. 603—636 (1900).
4) W. Kühne, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **33**. p. 79—94 (1865).
5) C. A. Mac Munn, Proc. Roy. Soc. **39**. p. 248—252 (1885); Nat. **31**. p. 326—327 (1885); Phil. Trans. **177**, I. p. 267—298 (1886).
6) C. A. Mac Munn, J. of physiol, **8**. p. 51—65 (1887).
7) L. Levy, Zs. f. physiol. Chem. **13**. p. 309—325 (1889).

Mac Munn[1]) erwidert, der Taubenmuskel frisch comprimirt zeige das Spectrum von Myoht. aus diesem also, nicht aus Hb entstehe das modificirte Myoht; übrigens sei das Spectrum von Hämochromogen durch Lage und Aussehen der Bänder verschieden. Ferner komme Myoht auch bei Insecten vor, die gar kein Hb enthalten.

Hoppe-Seyler[2]) findet, dass der Taubenmuskel in Kohlenoxyd das CO-Hb Spectrum zeige, und will das als Beweis für die Anwesenheit von Hb betrachten, was Mac Munn[3]) mit vollem Recht zurückweist.

In neuerer Zeit wird meist[4]) die Existenz von Myoht als widerlegt betrachtet; ich kann aber einen entscheidenden Beweis dafür nicht finden.

Nitrosomethämoglobin nach Vorkampff-Laue, siehe § 72.

NO-Verbindungen. Es sind mehrere Verbindungen von NO oder NO_2 mit den Blutfarbstoffen beschrieben, ohne dass man sicheren Aufschluss erhalten könnte über die Existenz und Verschiedenheit der Körper. Zuerst giebt Hermann[5]) an, wenn man NO_2 in Hb leite, färbe sich die Lösung hellroth, es erscheinen zwei Bänder, die etwas verschieden von denen des CO-Hb seien. Es sei also NO_2-Hb entstanden. — Dann findet Hoppe-Seyler[6]), durch Einleiten von N in OHb entstehe Stickstoffoxyd-Hb mit den Bändern 586—567. 555—532. Preyer[7]) spricht von Untersalpetersäure-OHb, dessen Bänder 581—562, 547—526 seien; der Körper entstehe beim Durchleiten von Stickoxyd durch OHb-Lösung. Hüfner und Külz[8]) behandeln eine Lösung von Methb, der 1 % Harnstoff beigefügt ist, mit Stickoxyd; es entsteht rosenrothe, in dicker Schicht purpurrothe Färbung. Dies sei Stickoxyd-Hb, es zeige die Bänder 589—564, Max. 577, und 556—527, Max. 544. Es handelt sich in allen diesen Fällen offenbar um denselben Körper. Linossier[9]) giebt an, Hämochromogen und Ht absorbirten in alcalischer Lösung NO_2; es entstehe eine Verbindung, die zwei Bänder zeige, welche schwer von denen des NO_2-Hb zu unterscheiden seien; nur seien bei ihm die Bänder etwas schwächer, fast gleich stark, und das erste etwas mehr nach Violett gerückt, als bei NO_2-Hb. — Gamgee[10]) findet bei der Verbindung vòn Hb mit NO ein Band im Violett, bei 4205.

Oxyhämatin, siehe Hämatin.

1) C. A. Mac Munn, Zs. f. physiol. Chem. **13**. p. 497—499 (1889).
2) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **14**. p. 106—108 (1890).
3) C. A. Mac Munn, Zs. f. physiol. Chem. **14**. p. 328—329 (1900).
4) Siehe z. B. O. Cohnheim, Die Chemie der Eiweisskörper.
5) L. Hermann, Müller Arch. f. Anat. u. Physiol. 1865, p. 469—481.
6) F. Hoppe-Seyler, Medic.-chem. Untersuchungen, p. 169—208 (1867).
7) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, bei Mauke.
8) G. Hüfner u. R. Külz, Zs f. physiol. Chem. **7**. p. 366—374 (1883).
9) G. Linossier, Bull. soc. chim. **47**. p. 758—760 (1887).
10) A. Gamgee, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276—279 (1896).

Oxyhämaglobin (OHb, auch O_2Hb oder HbO_2 geschrieben). Das characteristische Spectrum dieses Stoffes ist 1862 von Hoppe[1]) entdeckt. Stokes[2]) fand, dass es nur dem arteriellen Blut angehört und eine Verbindung des venösen Blutes mit Sauerstoff sei. Während Hoppe[3]) den Körper zuerst Hb genannt hatte, Stokes „Scharlach Cruorin", nannte, Hoppe ihn dann OHb, und dieser Name wird heute allein gebraucht. Es ist eine Verbindung des eigentlichen Blutfarbstoffs, als welchen Hoppe das Hämatin oder das Hämochromogen betrachtet, mit einem Eiweissstoff, dem Globin, über dessen Natur die Ansichten noch getheilt sind. Auch scheint es, als wären noch kleine Mengen anderer Stoffe vorhanden. Das OHb aller Wirbelthiere und der Regenwürmer giebt dasselbe Absorptionsspectrum, obgleich die Zusammensetzung nicht identisch zu sein scheint.

Das Spectrum ist natürlich ausserordentlich häufig untersucht. Bei grosser Concentration der Lösung oder Schichtdicke wird nur das rothe Ende des Spectrums, etwa bis 620 durchgelassen. Verdünnt man, so spaltet sich ein Band etwa 600—520 ab, 520—490 wird durchgelassen, dann beginnt wieder Absorption. Bei weiterer Verdünnung theilt sich das eine Band in zwei, man hat dann das characteristische Spectrum.

Ich lasse nun eine Liste der im Ganzen gut übereinstimmenden Messungen folgen, wobei die von mir berechneten Zahlen wieder mit einem Stern versehen sind. Das erste Band ist stärker und schärfer, als das zweite.

Hoppe-Seyler[1]) 1867		587—572	548—536
Hoppe-Seyler[4]) 1867	verdünnt	584—572	546—541
*Preyer[5]) 1868		589—566	554—526
*Preyer[5]) 1868	verdünnt	584—572	548—534
*Gamgee[6]) 1868		589—570	544—526
*Lankester[7]) 1870		589—573	557—526
*Preyer[8]) 1871		584—574	553—531
Sorby[9]) 1876		581	545
*Jäderholm[10]) 1877		578	5395
*Marchand[11]) 1879		591—569	554—530
Gamgee[12]) 1880		583—5751	550—538
*Jäderholm[13]) 1880		589—571	552—527

1) F. Hoppe-Seyler, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **23**. p. 446—451 (1862).
2) G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. **13**. p. 355—364 (1864).
3) F. Hoppe-Seyler, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **29**. p. 233—235 (1864).
4) F. Hoppe-Seyler, Medic.-chem. Untersuchungen, p. 169—208 (1867).
5) W. Preyer, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **1**. p. 395—454 (1868).
6) A. Gamgee, Phil. Trans. **158**, II. p. 589—625 (1868).
7) E. Ray Lankester, J. of anat. and physiol. **4**. p. 119—129 (1870).
8) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, bei Mauke.
9) C. A. Sorby. Quart. J. microsc. sc. **16**. p. 76—85 (1876).
10) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie **13**. p. 193—255 (1877).
11) F. Marchand, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **77**. p. 488—497 (1879).
12) A. Gamgee, Physiol. Chemistry. Bd. I. London 1880.
13) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie **16**. p. 1—23 (1880).

Valentin[1]) 1882	683—573	550—533
Ewald[2]) 1886	575	535
Kratter[3]) 1892	589—572	553—530
Halliburton[4]) 1893	580—564	555—517
Menzies[5]) 1895	579	541
Formánek[6]) 1901	5781	5417
Formánek[6]) 1901	588—565	555—526
Naumann[7]) 1902	589—568	557—527 (Max. 550)

Sorby[8]) findet, dass die Bänder je nach der Herstellung etwas verschiedene Lage haben. — Ewald[2]) findet die Krystalle pleochroitisch: das zweite Band hat dieselbe Lage 535, wie in Lösung, das erste aber liegt bei 577 resp. 572.

Im Violett und Ultraviolett hat zuerst Soret[9]) Bänder gefunden, und zwar ein Band bei h (= 410), ein zweites bei Cd 12 (329). D'Arsonval[10]) findet das erste Band bei 430—393, Grabe[11]) bei 4140, Gamgee[12])[13]) ebenso, aber das zweite Band von Soret sieht er nicht, sondern hält es für einer Verunreinigung angehörend. Hiller[14]) dagegen findet in einer schon mehrfach als sehr bedenklich bezeichneten Arbeit Bänder 384—334 und 280—257.

Zu erwähnen wäre noch, dass Puccianti[15]) für die beiden Bänder anomale Dispersion nachweist.

Bohr[16]) meint, OHb enthalte nicht immer gleich viel Sauerstoff. Er nennt das normale OHb: γ-OHb, ein zweites, welches weniger Sauerstoff enthält: β-OHb, ein drittes, welches mehr enthält: δ-OHb. Durch Trocknen von OHb entstehe α-OHb. Vergl. Pseudohb.

v. Vorkampff-Laue[17]) findet, dass wenn man zu Methb Natrium oder Kalium nitrosum zusetzt, das Spectrum des OHb auftritt; allein es sei ein anderer Stoff entstanden, den er Nitrosomethb nennt.

1) G. Valentin, Zs. f. Biologie **18**. p. 173—219 (1882).

2) A. Ewald, Zs. f. Biologie **22**. p. 459—479 (1886).

3) J. Kratter, Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medic. **4**. p. 72—75 (1892).

4) D. Halliburton, Lehrb d. chemischen Physiol. . . . Deutsch von Kaiser. Heidelberg 1893.

5) J. A. Menzies, J. of physiol. **17**. p. 402—414 (1895).

6) J. Formánek, Zs. f. analyt. Chem. **40**. p. 505—523 (1901).

7) L. Naumann, Dissert. Leipzig 1902, bei Georgi.

8) C. A. Sorby, Quart. J. microsc. sc. **16**. p. 76—85 (1876).

9) J. L. Soret, C. R. **86**. p. 708—711 (1878); Arch. des sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 429—494 (1883); C. R. **97**. p. 1269—1270 (1883).

10) A. d'Arsonval, Arch. de physiol. norm. et pathol. (5) **2**. p. 340—346 (1890).

11) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).

12) A. Gamgee, Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276—279 (1896).

13) A. Gamgee, Proc. Roy. Soc. **70**. p. 79—83 (1902).

14) R. Hiller, Dissert. Rostock 1904.

15) L. Puccianti, Nuovo Cim. (5) **2**. p. 257—264 (1901).

16) Chr. Bohr, Physiol. Centrbl. **4**. p. 249—257 (1890).

17) A. v. Vorkampff-Laue, Dissert. Dorpat 1892.

Es sind zahllose photometrische Messungen am Spectrum des **OHb** ausgeführt, um auf deren Grund quantitative Bestimmungen des Blutgehalts zu machen. Ich begnüge mich damit, hier einige derselben anzuführen.

A. A. Korniloff, Zs. f. Biologie **12**. p. 515—533 (1876).
M. Wiskemann, Zs. f. Biologie **12**. p. 434—447 (1876).
G. Hüfner, Zs. f. physiol. Chem. **3**. p. 1—18 (1879).
C. v. Noorden, Zs. f. physiol. Chem. **4**. p. 9—35 (1880).
E. Branly, Ann. chim. et phys. (5) **27**. p. 238—273 (1882).
J. G. Otto, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **31**. p. 240—244 (1883).
J. G. Otto, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **36**. p. 12—72 (1885).
E. Jessen, Zs. f. Biologie **21**. p. 25—40 (1885).
Scelkow, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **41**. p. 373—378 (1887).
K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur qualitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873, bei Laupp. 4°, 169 pp.
F. Krüger, Zs. f. Biologie **24**. p. 46—66 (1888).
G. Hüfner, Zs. f. physik. Chem. **11**. p. 794—804 (1893).
G. Hüfner, Dubois Arch. f. Physiol. 1894, p. 130—176.
A. Wróblewski, Chem. Centrbl. **68**, II. p. 532 (1897).
G. Hüfner, Engelmann Arch. f. Physiol. 1900, p. 39—48.

Auch sonst sind zahlreiche Apparate und Methoden angegeben, um den Blutgehalt zu bestimmen. Preyer[1]) will so weit verdünnen, bis im Spectrum das erste Licht im Grün sichtbar wird, und aus der nöthigen Verdünnung den Gehalt ermitteln. Die meisten andern Methoden sind colorimetrische. Ich will auch hier einige Litteratur angeben:

L. Hermann, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **4**. p. 209—210 (1871].
A. Rajewski, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **12**. p. 70—77 (1876).
L. Malassez, Arch. de physiol. norm. et pathol. (2) **4**. p. 1—40 (1877).
L. Mallassez, C. R. soc. biolog. (9) **3**. p. 420—422 (1891).
A. Hénocque, C. R. soc. biolog. (9) **3**. p. 684—687 (1891).
A. Hénocque, Spectroscopie du sang. Paris bei Masson (1894?).
F. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **16**. p. 505—513 (1892).
G. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **21**. p. 461—467 (1895/96).
H. Winternitz, Zs. f. physiol. Chem. **21**. p. 468—480 (1895/96).
Miescher, Gesammelte Abhandlungen, Leipzig 1897 *.
E. Veillon, Arch. f. exper. Pathol. **39**. p. 385—425 (1897).
F. Müller, Engelmann Arch. f. Physiol. 1901, p. 443—458.
Zangemeister, Münchener medic. Wochenschrift **44**. p. 361—362 (1897).
K. H. Mayer, Deutsches Arch. f. klin. Medic. **57**. p. 166—224 (1896).
M. Lederer, Zs. f. Heilkde. **16**. p. 107—112 (1895).
Gowers, Rep. of the meeting of the chemic. soc. Dec. 13th. 1878*.
E. v. Fleischl, Medic. Jahrbücher 1885, p. 425—444 *.
E. Nebelthau, Verhandl. d. 15. Congresses f. inn. Medic. p. 557—560.
E. Lambling, Des procédés de dosage de l'hémoglobine. Nancy 1882.
E. Quinquaud, C. R. soc. biol. 1882, p. 302—305.
L. Mallassez, C. R. soc. biol. 1882, p. 627—636.
E. Branly, Ann. chim. et phys. (5) **27**. p. 238—273 (1882).

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Hoppe-Seyler[2]) das OHb-Spectrum zur Erkennung der Sauerstoffausscheidung bei Pflanzen verwendet.

---

1) W. Preyer, Liebig's Ann. **140**. p. 187—200 (1866).

2) F. Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **1**. p. 121—139 (1877/78); ibid. **2**. p. 425—426 (1878/79).

Es giebt einige dem OHb ähnliche Absorptionsspectra, die sich aber durch einfache Reactionen leicht davon unterscheiden lassen. Siehe darüber z. B. Campani[1]), Sorby[2]), Harris[3]).

Parahämoglobin. Nencki[4]) findet, dass wenn man Hb mit Alcohol behandelt, sich Krystalle bilden, welche Zusammensetzung und Absorptionsspectrum des OHb zeigen. Er nennt den Körper Parahb. In ammoniacalischem Alcohol lösen sich die Krystalle theilweise, dann erhält man einen Streif in der Mitte zwischen C und D. Bei längerem Stehen wird die Lösung bläulich, zeigt dann zwei Bänder, wie OHb, nur weiter nach Violett hin. — Hoppe-Seyler erklärt diesen Körper für ein Zerfallsproduct des Hb, die Krystalle für Pseudomorphosen. Ihm schliesst sich Krüger[5]) an. — Grabe[6]) fällt Hb aus Lösungen mit Zinkstaub in Form eines braunen zinkhaltigen Pulvers. Dies wird von Kobert für eine Zinkverbindung erklärt und Zinkparahb genannt.

Phlebin will Hoppe-Seyler[7]) den Farbstoff des lebenden venösen Blutes nennen, indem er einen Unterschied zwischen ihm und Hb annimmt.

Photomethämoglobin. Bock[8]) fand, dass wenn Methb dem Licht ausgesetzt wird, die Farbe sich ändert und ein Streif mit Maximum bei 555 sichtbar wird; er nannte den Körper Photomethb. Haldane[9]) macht darauf aufmerksam, dass der Körper Cyanmethb sei, dadurch entstanden, dass Bock sein Methb durch Ferricyankalium hergestellt hatte. Zu demselben Schluss kommen Ziemke und Müller[10]), welche für das Band angeben 583—522, für Cyanmethb 579—520.

Purpur Cruorin siehe Hb.

Pseudohämoglobin. So nennt Siegfried[11]) Körper, welche dem Sauerstoffgehalt nach Zwischenstufen zwischen Hb und OHb bilden sollen. Novi[12]) stimmt ihm zu, während andere die Richtigkeit bestreiten.

Rubigin, siehe Hämosiderin.

Scharlach Cruorin, siehe OHb.

Schwefelverbindungen. Hoppe-Seyler fand in seiner ersten Abhandlung über Blutspectra, dass durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Blut

1) G. Campani, Gazz. chim Ital. **1.** p. 471—472 (1871).
2) C. A. Sorby, Nat. **4.** p. 505, **5.** p. 7 (1871).
3) D. F. Harris, Proc. Roy. soc. Edinb. **22.** p. 187—208 (1898).
4) Br. Lachowicz u. M. Nencki, Ber. chem. Ges. **18.** p. 2126—2131 (1885); M. Nencki, Arch. f. exper. Pathol. **20.** p. 332—346 (1886).
5) Fr. Krüger, Maly Jahresber. **33.** p. 239—240 (1903).
6) E. Grabe, Arbeiten a. d. pharmakol. Inst. Dorpat **9.** p. 156 (1893)*; Maly Jahresber. **23.** p. 133—134 (1893).
7) Hoppe-Seyler, Zs. f. physiol. Chem. **13.** p. 477—496 (1889).
8) J. Bock, Skandinav. Arch. f. Physiol. **6.** p. 299—307 (1895).
9) J. Haldane, J. of physiol. **25.** p. 230—232 (1899/1900).
10) E. Ziemke u. Fr. Müller, Engelmann Arch. f. Physiol. 1901, Supplbd. p. 177—186.
11) M. Siegfried, Dubois Arch. f. Physiol. 1900, p. 385—400.
12) J. Novi, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **56.** p. 289—303 (1894).

dasselbe grünlich gefärbt werde, das Blutspectrum bestehen bleibe, daneben aber ein Band im Roth auftrete. Bald darauf[1]) sagt er, das Band trete nur auf, wenn Sauerstoff zugegen sei. Stokes[2]) erwähnt dasselbe Band, welches erscheine, wenn man zur Reduction von OHb Schwefelammonium verwende. Dann giebt wieder Hoppe-Seyler[3]) an, der Streif 635—624 entstehe durch Wirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrales OHb; er hält den Körper für eine Verbindung von Schwefel mit Methb. Durch weitere Einwirkung des Gases werde der Stoff zersetzt unter Bildung eines olivengrünen, in dicken Schichten braunrothen Körpers. Auch Nawrocki[4]) beobachtet den Streif bei Anwendung von Schwefelammonium als Reductionsmittel des OHb. Lankester[5]) schlägt für diesen Körper den Namen Sulphhämoglobin vor; nach der Zeichnung zeigt das Spectrum Absorption: 628—613, 598—532, von 492 an. Preyer[6]) ist im folgenden Jahre zweifelhaft, ob er den Stoff als Schwefel-Hb oder als Schwefel-OHb bezeichnen soll; er giebt für das rothe Band 636—615. — Jäderholm[7]) misst den Streif des Sulfhb bei 642—622, während Valentin[8]) wieder von S-Methb spricht, mit dem Bande 648—612, oder bei grösserer Verdünnung 640—610. — Katayama[9]) giebt für das Band desselben Körpers 648—625; ausserdem lege sich ein Schatten über die beiden Bänder des OHb (oder CO-Hb), die noch vorhanden sind. — Araki[10]) weicht in der Beschreibung des rothen Bandes erheblich ab: nach ihm ist es doppelt, etwa 658—636, 626—611, wobei aber der Zwischenraum auch verdunkelt, der zweite Streif besonders deutlich ist. — Menzies[11]) zeichnet für Sulfhb + Hb den rothen Streif, dessen Wellenlängen sich schlecht ablesen lassen, und ein Band etwa 589—535, also etwa ebenso wie Katayama. — Harris[12]) giebt für das aus OHb und frischem Schwefelammonium entstandene Sulfhb das Band bei 610, also bei kleinerer Wellenlänge, als die bisherigen Angaben. — Meyer[13]) findet, Sulfhb werde durch Salzsäure in Schwefelwasserstoff und saures Ht gespalten.

Harnack[14]) giebt in einer ersten Notiz an, durch Schwefelwasserstoff würden die Absorptionsstreifen des OHb nach etwas längeren Wellen

1) F. Hoppe-Seyler, Centrbl. f. medic. Wiss. **1**. p. 433—434 (1863).
2) G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. **13**. p. 355—364 (1864).
3) F. Hoppe-Seyler, Medic.-chem. Untersuchungen, p. 151—159 (1866).
4) F. Nawrocki, Centrbl. f. d. medic. Wiss. **5**. p. 177—180, 195—196 (1867).
5) E. Ray Lankester, J. of anat. and physiol. **4**. p. 119—129 (1870).
6) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871.
7) A. Jäderholm, Zs. f. Biologie **16**. p. 1—23 (1880).
8) G. Valentin, Zs. f. Biologie **18**. p. 173—219 (1882).
9) Kuniyosi Katayama, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **114**. p. 53—64 (1888).
10) Tr. Araki, Zs. f. physiol. Chem. **14**. p. 405—415 (1890).
11) J. A. Menzies, J. of Physiol. **17**. p. 402—414 (1895).
12) D. F. Harris, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**. p. 187—208 (1898).
13) E. Meyer, Arch. f. exper. Pathol. **41**. p. 325—344 (1898).
14) E. Harnack, Arch. f. exper. Pathol. **24**. p. 156—168 (1894).

verschoben und gleichzeitig trete der Streif im Roth auf, der S-Methb entspricht. In einer zweiten Arbeit [1]) dagegen erklärt er die Angabe von Hoppe-Seyler, Schwefelwasserstoff wirke auf Blut nur bei Gegenwart von O, für falsch: durch H_2S und O trete eine Zersetzung des Blutfarbstoffs ein. Eine Verbindung, Sulfhb, werde nur durch H_2S und Hb ohne Sauerstoff gebildet; der Körper sei als Verbindung von H_2S und Hb zu betrachten. Durch schwache Säuren werde er in H_2S und Acidhb gespalten. S-Methb sei ein falscher Name für Sulfhb. Aus seiner Zeichnung kann man für das Band im Roth etwa 641—624 ablesen. — Kobert [2]) dagegen meint, neben Sulfhb existire auch S-Methb.

Formánek [3]) sagt, wenn man in verdünnte Blutlösung Schwefelwasserstoff und Luft (d. h. Sauerstoff) leite, färbe sie sich grünlich durch Entstehen von Sulfhb. Dies zeige verdünnt neben den schwachen Banden des OHb noch ein Band mit dem Maximum bei 6198 (Grenzen abgelesen bei 633 und 605). Bei Zusatz von Schwefelammonium zum Blut entstehe derselbe Streif neben dem Spectrum des Hb. — Formánek bespricht auch ausführlich die Erscheinungen, welche auftreten, wenn Schwefelammonium zu CO-Hb gefügt wird, — wie vor ihm Katayama [4]). Reines CO-Hb wird dabei nicht verändert; da aber gewöhnlich noch OHb zugegen ist, welches reducirt wird, so entsteht ein Mischspectrum aus CO-Hb und Hb, in welchem die CO-Hb-Streifen nach desto kürzeren Wellen verschoben erscheinen, je mehr O-Hb vorhanden war.

Endlich giebt Grabe [5]) an, bei dem durch Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Hb oder OHb entstehenden S-Methb zeige sich ein Absorptionsstreif im Violett bei 452—400, oder verdünnt bei 427—415.

Wie man sieht, passen alle diese Angaben schlecht zusammen. Zwar sind alle einig über das Auftreten des Bandes im Roth, aber die Messungen schwanken zwischen 610 (Harris) und 636 (Katayama). Ob zwei oder nur eine Schwefelverbindung existiren, ist ebensowenig sicher. — Mir scheint, dass es nur eine solche giebt, der nur das Band im Roth bei 620 entspricht. Aber sie ist nie rein beobachtet, sondern entweder in Verbindung mit OHb, — und dann ist von Sulfhb gesprochen, — oder in Verbindung mit Hb, — und dann hat man von S-Methb geredet. Die vorliegenden Beschreibungen der Spectra geben jedenfalls keinen Anhalt für die Existenz zweier Stoffe.

Subrubin ist ein Name, den O'Shaugnessy [6]) für einen Stoff einführt, welchen er durch Kochen von gepulvertem Blut mit Alcohol erhält.

---

1) E. Harnack, Zs. f. physiol. Chem. **26**. p. 558—585 (1899).
2) R. Kobert, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **82**. p. 603—636 (1900).
3) J. Formánek, Zs. f. analyt. Chem. **40**. p. 505—523 (1901).
4) K. Katayama, Virchow Arch. f. pathol. Anat. **114**. p. 53—64 (1888).
5) H. Grabe, Zs. f. analyt. Chem. **34**. p. 771—777 (1894).
6) O'Shaugnessy, J. de chim. médicale 1835 p. 254, erwähnt von J. Fr. Simon, Handbuch d. angew. medic. Chemie, Berlin 1840 bei Fürstner.

Serum. Im Anschluss an die Blutfarbstoffe sei auch das Blutserum besprochen, dessen Farbe nach vielfachen Angaben zwischen farblos und dunkelgelb liegt. Die erste Angabe, welche ich gefunden habe, macht Thudichum[1]): der Farbstoff sei Luteïn, ein Körper, der zwei oder drei Bänder im Blau zeigt; doch sucht man vergebens nach einer Begründung dieser Meinung. — Přibram[2]) findet, das Serum des Blutes absorbire nur die kürzeren Wellen, in dicker Schicht von E (526), in dünner von b (518) an. — Dann folgt Maly[3]), dessen Angaben kaum in Wellenlängen umzurechnen sind: er sieht ein schmales Band etwa 589—582, dann Absorption von 526 an. Bei Wasserzusatz sei das Blau gut zu sehen, aber zwischen Grün und Blau liege ein Schatten. Mit Zinkchlorid entstehe eine deutliche Verdunkelung von 522 an. Er hält den Farbstoff für Hydrobilirubin. — Vierordt[4]) untersucht photometrisch das Serum des Schweins; er findet zwei Bänder: 516—501 und 480—461.

Hammarsten[5]) meint, die Färbung komme von Bilirubin, da das Serum die Gmelin'sche Reaction gab. Mac Munn[6]) findet ein Band 504—480, sagt es sei Choletelin oder etwas Aehnliches, worunter er indessen Urobilin oder Hydrobilirubin versteht. (Vergl. den folgenden Abschnitt.) Die ausführlichste Untersuchung liefert Krukenberg[7]). Er findet im Serum des Rindes zwei Bänder: etwa 522—492 stark, 478—463 schwach. Der Farbstoff lässt sich dem Serum nur durch Amylalcohol entziehen, löst sich dann aber in allen Lösungsmitteln für Lipochrome oder Luteïne. Er zeigt in Amylalcohol: 499—474, 465—446, von 434 an; in Chloroform: 510—484, 472—457, von 435 an. Es handelt sich also zweifellos um ein Luteïn oder Carotin nach neuerer Bezeichnung. Eine weitere Notiz stammt von Halliburton[8]) der im Serum von Huhn und Taube ein Carotin mit nur einem Streif 500—475 findet. — Dann sagen Gilbert, Herscher und Posternack[9]), das Serum enthalte oft Galle; Zoja[10]) findet wieder ein Luteïn mit einem Band bei F, seltener mit zweien.

---

1) J. L. W. Thudichum, Chem. Centrbl. (2) **14**. p. 65—68 (1869); Proc. Roy. Soc. **17**. p. 253—256 (1869).

2) R. Přibram, Ber. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. **23**. p. 279—284 (1871).

3) R. Maly, Liebig's Ann. d. Chem. **163**. p. 77—95 (1872).

4) K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren . . . . Tübingen bei H. Laupp 1873. 4°. 169 pp.

5) O. Hammarsten, Upsala Läkareförenings förhandl. **14**. p. 50 *. Maly Jahresber. **8**. p. 129—130 (1878).

6) C. A. Mac Munn, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 206—237 (1880).

7) Fr. W. Krukenberg, Sitzber. d. Jenaischen Ges. f. Med. u. Naturw. 1885 p. 52—68.

8) D. Halliburton, J. of physiol. **7**. p. 324—326 (1886).

9) A. Gilbert, M. Herscher, S. Posternack, C. R. soc. biolog. **55**. p. 584—587 (1903).

10) L. Zoja, R. Instit. Lombardo di sc. e lett. (2) **27**. p. 839—850 (1904)*. Maly Jahresber. **34**. p. 217 (1904).

ZWEITER ABSCHNITT.

Die Farbstoffe des normalen und pathologischen Harns.

78. Litteratur für Harnfarbstoffe.

[1] V. Arnold, Ueber die Heller'sche Probe zum Nachweis des Blutfarbstoffes im Harn. Berl. klinische Wochenschr. **35**. p. 283—285 (1898).

[2] V. Arnold, Ein Beitrag zur Spectroscopie des Blutes. Centralbl. f. d. medic. Wiss. **37**. p. 465—468 (1899).

[3] E. Baumann u. L. Brieger, Ueber Indoxylschwefelsäure, das Indican des Harns. Zs. f. physiol. Chemie. **3**. p. 254—259 (1879).

[4] F. Baumstark, Zwei pathologische Harnfarbstoffe. Pflüger Arch. f. d. ges. Physiol. **9**. p. 568—584 (1874).

[5] A. Beck, Ueber die Entstehung des Urobilins. Wien. klin. Wochenschr. **8**. p. 617—619 (1895).

[6] L. Bier u. L. Marchlewski, Absorption of ultra-violet rays by bilirubin, biliverdin, urobilin and proteinochrom. Bull. Internat. Acad. de Cracovie 1902, 230—232.

[7] Golding Bird, Die Harnsedimente. 1843. Uebersetzung, Wien 1846.

[8] Th. Bogomolow, Die Methoden der quantitativen Bestimmung des Urobilins im Harn. Petersburger medic. Wochenschr. 1892, Nr. 16.* Maly Jahresber. **22**. p. 535—638 (1892).

[9] J. Bouma, Ueber die quantitative Bestimmung des Harnindicans nach Wang-Obermayer. Zs. f. physiol. Chem. **27**. p. 348—355 (1899).

[10] H. Braconnot, Examen d'une matière colorante particulière à certaines urines. Ann. chim. et phys. (2) **29**. p. 252—260 (1825).

[11] J. Brandl u. L. Pfeiffer, Beitrag zur Kenntniss des Farbstoffes melanotischer Sarkome nebst Bemerkungen über einige Eigenschaften der sog. melanogenen Substanzen im Harn. Zs. f. Biologie. **26**. p. 348—376 (1889).

[12] L. Brieger, Ueber die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente. Ber. chem. Ges. **10**, I. p. 1027—1032 (1877).

[13] L. Brieger, Weitere Beiträge zur Kenntnis des Skatols. Zs. f. Physiol. Chem. **4**. p. 414—418 (1880).

[14] St. Capranica, Le reazioni dei pigmenti biliari. Acc. dei Lincei. Trans. (3). **6**. p. 16—17 (1881); Gazz. chim. Ital. **11**. p. 430—431 (1881).

[15] S. Cloez et A. Vulpian, Note sur l'existence des acides hippuriques et cholérique dans les capsules surrénales des animaux herbivores. C. R. **45**. p. 340—343 (1857).

[16] Deroide et Lecompt, Sur la présence d'un pigment spécial dans l'urine des saturnins. C. R. soc. biolog. (10) **5**. p. 386—398 (1898).

[17] L. Disque, Ueber Urobilin. Zs. f. physiol. Chem. **2**. p. 259—272 (1878/79).

[18] L. Dor, Urobiline des gastéropodes. C. R. soc. biolog. **54**. p. 54—56 (1902).

[18a] Edlefsen, Tagebl. d. deutschen Naturforscherver. Breslau 1874. p. 213*; Maly Jahresber. **4**. p. 210—211 (1874).

[19] A. Eichholz, Urobilin and allied pigments. J. of physiol. **14**. p. 326—339 (1893).

[20] A. Ellinger, Zur Methodik der Indicanbestimmung im Harn. Zs. f. physiol. Chem. **38**. p. 178—196. (1903).

[21] J. Esoff, Ueber Urobilin im Harn. Pflüger Archiv f. ges. Physiol. **12**. p. 50—53 (1876).

[22] J. Esser, Untersuchungen über die Entstehungsweise des Hydrobilirubins im menschlichen Körper. Dissert. Bonn 1898, bei Henry.

[23] Fichtner, Ueber einen eigentümlichen Farbstoff im Harn bei Diabetes mellitus. Arch. f. klin. Medic. **45**. p. 116—118 (1889).

[24] A. Gamgee, On the absorption of the extreme violet and ultra-violet rays of the solar spectrum by haemoglobin, its compounds, and certain of its derivatives. Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276–279 (1896).

[25] F. Ganghofner u. A. Přibram, Ueber das Verhalten des Harns bei Melanosen. Prager Vierteljahrschr. f. d. prakt. Heilkde. **130**. p. 77—100 (1876).

[26] A. E. Garrod, On the occurence and detection of haematoporphyrin in the urine. J. of physiol. **13**. p. 598—620 (1892).

[27] A. E. Garrod, A contribution to the study of the yellow colouring matter of the urine. Proc. Roy Soc. **55**. p. 394—407 (1894).

[28] E. A. Garrod, Some further observations on urinary haematoporphyrin. J. of physiol. **15**. p. 108—118 (1894).

[29] A. E. Garrod, Haematoporphyrin in normal urine. J. of physiol. **17**. **349**—352 (1895).

[30] A. E. Garrod, A contribution to the study of uroerythrin. J. of physiol. **17**. **439**—450 (1895).

[31] A. E. Garrod, Note on the origin of the yellow pigment of urine. J. of physiol. **21**. p. 190—191 (1897).

[32] A. E. Garrod, Some further observations on the reaction of urochrome with acetaldehyd. J. of physiol. **29**. p. 335—340 (1903).

[33] A. E. Garrod and F. G. Hopkins, On urobiline. Part. I. The unity of urobiline. J. of physiol. **20**. p. 112—144 (1896).

[34] C. J. Gerhardt, Ueber Hydrobilirubin. Dissert. Berlin 1889*.

[35] P. Giacosa, Ueber einen neuen normalen Harnfarbstoff und über die Ausscheidung des Eisens aus dem Organismus. Ber. chem. Ges. **20**, III. p. 391—394 (1887). Nach Annali di chim. e di farmacol. (4) **3**. p. 201—213 (1886)*.

[36] J. Gnezda, Recherches de l'indoxyle dans certaines urines pathologiques. C. R. **136**. p. 1406—1408 (1903).

[37] F. Grimm, Ueber Urobilin im Harn. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **135**. p. 246—289 (1893).

[38] P. Grosser, Ueber das Verhalten von zugeführtem Indol und Skatol im Organismus. Zs. f. physiol. Chemie. **44**. p. 320—334 (1905).

[39] O. Hammarsten, Ueber Hämatoporphyrin im Harn. Skandin. Arch. f. Physiol. **3**. p. 319–343 (1892).

[40] G. Harley, Ueber Urohämatin und seine Verbindung mit animalischem Harze. Verhandl. physico-medic. Ges. Würzburg **5**. p. 1—13 (1854).

[41] W. N. Hartley. On the absorption spectrum of a base from urine. Proc. Roy. Soc. **43**. p. 529—534 (1888).

[42] A. Hill Hassall, On the frequent occurence of indigo in human urine and on its chemical and physiological relations. Proc. Roy. Soc. **6**. p. 327—331 (1853).

[43] J. Fl. Heller, Ueber neue Farbstoffe im Harn, Uroxanthin, Uroglaucin und Urrhodin. Heller Arch. f. physiol. u. path. Chem. u. Microsc. 1845. p. 161—173.

[44] J. Fl. Heller, Vorläufige Mittheilung über Ausscheidung des Uroglaucins und Urrhodins aus normalem Harn. ibid. 1846. p. 19—21.

[45] J. Fl. Heller, Vom Urophäïn. ibid. 1852. p. 87—100.

[46] J. Fl. Heller, Vom Uroxanthin, Uroglaucin und Urrhodin. ibid. 1852. p. 121—140.

[47] A. Heynsius, Ueber Cholecyanin und Choletelin. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **10**. p. 246—250 (1875).

[48] A. Heynsius u. J. F. F. Campbell, Die Oxydationsproducte der Gallenfarbstoffe und ihre Absorptionsstreifen. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **4**. p. 497—547 (1871).

[49] F. G. Hopkins u. A. E. Garrod, On urobiline. Part II. The per-centage composition of urobiline. J. of physiol. **22**. p. 451—464. (1897/99).

[50] F. Hoppe-Seyler, Einfache Darstellung von Harnfarbstoff aus Blutfarbstoff. Ber. chem. Ges. **7**, II. p. 1065—1066 (1874).

[51] F. Hoppe-Seyler, Ueber das Auftreten von Gallenfarbstoff im Harn. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **10**. p. 208—211 (1875).

[52] M. Jaffé, Beitrag zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente. Centralbl. f. d. medic. Wiss. **6**. p. 241—245 (1868).

[53] M. Jaffé, Untersuchungen über Gallenpigmente. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **1**. p. 262—273 (1868).

[54] M. Jaffé, Ueber die Fluorescenz des Harnfarbstoffs. Centralbl. f. d. medic. Wiss. **7**. p. 177—178 (1869).

[55] M. Jaffé, Zur Lehre von den Eigenschaften und der Abstammung der Harnpigmente. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **47**. p. 405—427 (1869).

[56] M. Jaffé, Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indicans im Harn. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **3**. p. 448—469 (1870).

[57] M. Jaffé, Ueber das Vorkommen von Urobilin im Darminhalt. Centralbl. f. d. medic. Wiss. **9**. p. 465—466 (1871).

[58] A. Jolles, Ueber den Nachweis von Urobilin im Harn. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **61**. p. 623—637 (1895).

[59] A. Jolles, Ueber die Reaction des Bilirubins mit Jod und Chloroform. J. f. pract. Chem. **167**. p. 308—319 (1899).

[60] W. Kramm, Ueber ein neues Lösungsmittel des Harnfarbstoffs. Deutsche medic. Wochenschr. **22**. p. 25—27, 42—45 (1896).

[61] C. Fr. W. Krukenberg, Farbenreactionen des Harnes. Verh. physik.-medic. Ges. Würzburg (2) **18**. p. 192—198 (1884).

[62] C. Fr. W. Krukenberg, Die farbigen Derivate der Nebennierenchromogene. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **101**. p. 542—571 (1885).

[63] W. Leube, Ueber einen neuen pathologischen Harnfarbstoff. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **106**. p. 418—419 (1886); Ber. chem. Ges. **20**. III p. 393 (1887).

[64] L. Liebermann, Ueber Choletelin und Hydrobilirubin. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **11**. p. 181—190 (1875).

[65] C. A. Mac Munn, Researches into the colouring-matters of human urine, with an account of the separation of urobiline. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 250—252 (1880); ibid **31**. p. 27—36 (1880).

[66] C. A. Mac Munn, Further researches into the colouring-matters of human urine, with an account of their artificial production from bilirubin, and from haematin. Proc. Roy. Soc. **31**. p. 206—237 (1880).

[67] C. A. Mac Munn, Observations on the colouring-matters of the so-called bile of invertebrates, on those of the bill of vertebrates, and on some unusual urine pigments . . Proc. Roy. Soc. **35**. p. 370—403 (1883).

[68] C. A. Mac Munn, Observations on some of the colouring-matters of bile and urine . . . J. of physiol. **6**. p. 22—39 (1885).

[69] C. A. Mac Munn, On the origin of urohaematoporphyrin and of normal and pathological urobilin in the organism. J. of physiol. **10**. p. 71—121 (1889).

[70] C. A. Mac Munn, Outlines of the clinical chemistry of urine. London bei Churchill 1889, 8°, 239 pp.

[71] L. Maillard, Sur l'origine indoxylique de certaines matières colorantes rouges des urines (indirubine). C. R. **132**. p. 990—992 (1901).

[72] L. Maillard, Sur l'état polymérisé de l'indigotine ordinaire et la transformation isomérique de l'indigotine en indirubine. C. R. **134**. p. 470—472 (1902).

[73] L. Maillard, Sur la recherche de l'indoxyle dans les urines. C. R. **136**. p. 1472—1473 (1903).

[74] L. Maillard, L'indoxyle urinaire et les couleurs qui en dérivent. Paris 1903 bei Schleicher frères. 8°, 118 pp.

[75] R. Maly, Künstliche Umwandlung von Bilirubin in Harnfarbstoff. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **9**. p. 849—851 (1871); Liebig's Ann. **161**. p. 368—370 (1872).

[76] R. Maly, Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. Liebig's Ann. **163**. p. 77—95 (1872).

[77] R. Maly, Die vollständige Verschiedenheit von Choletelin und Urobilin. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **11**. p. 321—324 (1873).

[78] R. Maly, Abwehr in Angelegenheit des Hydrobilirubins (Urobilin), Pflüger Arch. f. d. ges. Physiol. **20.** p. 331—337 (1879).

[79] C. A. Martin, Ueber das Urokyanin und einige andere Farbstoffe im Menschenharne. Heller Arch. f. physiol. und path. Chem. u. Micr. 1846 p. 191—196, 287—294.

[80] Marx, Ueber einen blauen Harn. Schweigger Arch. **47.** p. 487—490 (1826).

[81] F. Masson, Des matières colorantes du groupe indigo, considéré au point de vue physiologique, Arch. de physiol. norm. et pathol. (2) **1.** p. 958—967 (1874).

[82] B. Mester, Ueber Skatoxylschwefelsäure und Skatolfarbstoff. Zs. f. physiol. Chem. **12.** p. 130—144 (1888).

[83] E. Nebelthau, Beitrag zur Lehre vom Hämatoporphyrin des Harnes. Zs. f. physiol. Chem. **27.** p. 324—334 (1899).

[84] M. Nencki, Oxydation des Urobilins zu Uroroseïn. Arch. f. exper. Pathol. **28.** p. 450—452 (1891).

[85] M. Nencki und L. Marchlewski, Zur Chemie des Chlorophylls. Abbau des Phyllocyanins zum Hämopyrrol. Ber. Chem. Ges. **34,** II p. 1687—1690 (1901).

[86] M. Nencki und N. Sieber, Ueber das Uroroseïn, einen neuen Harnfarbstoff. J. f. pract. Chem. **134.** p. 333—336 (1882).

[87] M. Nencki und N. Sieber, Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Arch. f. exper. Pathol. **18.** p. 401—422 (1884).

[88] M. Nencki und J. Zaleski, Ueber die Reductionsproducte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid, und über die Constitution des Hämins und seiner Derivate. Ber. chem. Ges. **34,** I p. 997—1010 (1901).

[89] Neubauer und Vogel, Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. 10. Aufl., bearb. von Huppert. Wiesbaden 1898 bei Kreidel.

[90] E. Neusser, Beitrag zur Lehre von den Harnfarbstoffen. Wien Ber. **84,** III p. 536—560 (1881).

[91] R. Niggeler, Ueber Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe. Arch. f. exper. Pathol. **3.** p. 67—76 (1875).

[92] C. le Nobel, Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Hämatin und das Vorkommen der Reductionsproducte im pathologischen Harne. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **40.** p. 501—523 (1887).

[93] Fr. Obermayer, Bemerkungen zu der vorläufigen Mittheilung des Dr. Eyvin Wang „über die quantitative Bestimmung des Harnindicans". Zs. f. physiol. Chem. **26.** p. 427—428 (1899).

[94] J. G. Otto, Das Vorkommen grosser Mengen von Indoxyl- und Skatoxylschwefelsäure im Harne bei Diabetes mellitus. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **33.** p. 607—618 (1884).

[95] P. Plósz, Ueber einen neuen krystallinischen farbigen Harnbestandtheil. Zs. f. physiol. Chem. **6.** p. 504—507 (1882).

[96] P. Plósz, Ueber einige Chromogene des Harns und deren Derivate. Zs. f. physiol. Chem. **8.** p. 85—94 (1883).

[97] Ch. Porcher et Ch. Hervieux, Sur le chromogène urinaire dû aux injections souscutanées de scatol. C. R. **138.** p. 1725—1727 (1904).

[98] Ch. Porcher et Ch. Hervieux, Recherches expérimentales sur les chromogènes urinaires du groupe de l'indol. Expériences avec le scatol. . . . J. de physiol. et de pathol. gén. **7.** p. 787—796, 812—819 (1905).

[99] A. Přibram, Melanin im Harn. Prager Vierteljahrschr. f. d. pract. Heilkde. **88.** p. 16—22 (1865).

[100] L. Proust, Expériences sur l'urine. Ann. de chim. **36.** p. 258—277 (1800).

[101] H. Quincke, Ueber das Verhalten des Harns nach Gebrauch von Copaivabalsam. Arch. f. exper. Pathol. **17.** p. 273—277 (1883).

[102] A. Riva, Ancora della uroerythrina. Gazz. medica di Torino 1892, p. 47*. Maly Jahresber. **23.** p. 589 (1893).

[103] A. Riva et L. Zoja, Sulla ricerca clinica dell' ematoporfirina nelle urine. Gazz. med. di Torino 11. p. 421 (1894)*. Maly Jahresber. **24.** p. 673—674 (1894).

[104] Ch. Robin et F. Verdeil, Traité de chimie anatomique et physiologique . . . Paris, Baillière 1853, 3 Bände.

[105] C. Rössler, Ueber Scatolroth und ähnliche Harnfarbstoffe. Centrbl. f. innere Medic. **22**. p. 847—855 (1901).

[106] O. Rosenbach, Ueber eine eigenthümliche Farbstoffbildung bei schweren Darmleiden. Berl. klin. Wochenschr. **26**. p. 5—6 (1889).

[107] O. Rosenbach, Die pathogenetische Bedeutung der burgunderrothen Urinfärbung. Berl. klin. Wochenschr. **26**. p. 490—492, 520—522 (1889).

[108] H. Rosin, Ueber das Indigroth (Indirubin). Virchow Arch. f. pathol. Anat. **123**. p. 519—566 (1891).

[109] H. Rosin, Ein Beitrag zur Lehre von den Harnfarbstoffen (Ueber das sogen. Uroroseïn, Harnrosa). Deutsche medic. Wochenschr. **19**. p. 51—54 (1893).

[110] Saillet, De l'urospectrine (ou urohémetoporphyrine normale) et de sa transformation en hémochromogène sans fer. Revue de médicine **16**. p. 542—552 (1896).

[111] Saillet, De l'urobiline dans les urines normales. Revue de médicine **17**. p. 109—129 (1897).

[112] S. S. Salaskin, Ueber die Frage der Oxydation des Urobilins in Uroroseïn. Arch. biolog. de St. Pétersb. **5**. p. 375—379 (1897)*; Maly Jahresber. **27**. p. 784—785, **28**. p. 275 (1898).

[113] E. Salkowski und W. Leube, Die Lehre vom Harn. Berlin bei Hirschwald 1882. 8°, 564 pp.

[114] E. Salkowski, Ueber Vorkommen und Nachweis des Hämatoporphyrins im Harn. Zs. f. physiol. Chem. **15**. p. 286—309 (1891).

[115] E. A. Scharling, Untersuchungen über den Harn. Liebig's Ann. **42**. p. 265—271 (1842).

[116] J. Scherer, Ueber die Extractivstoffe des Harns. Liebig's Ann. **57**. p. 180—195 (1846).

[117] Ad. Schmidt, Ueber Hydrobilinbildung im Organismus unter normalen Verhältnissen. Verhandl. d. Congresses f. innere Med. 1895 p. 320—330.

[118] Fr. N. Schulz, Ueber einige Farbstoffe des Harns, ihre Entstehung und Bedeutung. Hofmeister Ergebnisse d. Physiol. **2**, 1. p. 159—192 (1903).

[119] E. Schunck, On the occurrence of indigo-blue in urine. Phil. Mag. (4) **14**. p. 288—296 (1857), nach Mem. Lit. u. Phil. Soc. Manchester **14**. p. 239*.

[120] E. Schunck, On the colouring and extractive matters of urine. Proc. Roy. Soc. **15**. p. 1—4 (1866), **16**. p. 73—135 (1867).

[121] E. Schunck, On indigo-purpurin and indirubin. J. chem. soc. **35**. p. 528—530 (1879).

[122] H. v. Sicherer, Ueber die Bildung von Indigo im Organismus. Liebig's Ann. **90**. p. 120—123 (1854).

[123] J. Fr. Simon, Handbuch der angewandten medicinischen Chemie. Berlin 1840 bei Fürstner.

[124] B. J. Stokvis, Die Identität des Choletelins und Urobilins. Centrbl. f. d. medic. Wiss. 11. p. 211—213 (1873).

[125] B. J. Stokvis, Die Uebereinstimmung des Urobilins mit einem Gallenstoff-Oxydationsproducte. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **11**. p. 449—454 (1873).

[126] B. J. Stokvis, Nederl. Tijdschr. voor Geneesk. **2**. p. 409 (1889)*; Maly Jahresber. **19**. p. 462—464 (1889).

[127] F. H. Thiele, Lancet 1902, I. p. 667.

[128] J. Thormählen, Mittheilung über einen noch nicht bekannten Körper in pathologischem Menschenharn. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **108**. p. 317—322 (1887).

[129] J. L. W. Thudichum, Urochrome, the colouring matter of urine. Brit. medic. J. 1864, 2 p. 509—519.

[130] J. L. W. Thudichum, Ueber das Uromelanin, ein Zersetzungsproduct des Urochroms. J. f. pract. Chem. **104**. p. 257—283 (1868).

[131] J. L. W. Thudichum, Further researches on bilirubin and its compounds. J. chem. soc. **28**. p. 389—403 (1875).

[132] J. L. W. Thudichum, Ueber Indican und das Verhältniss des Herrn Dr. Jaffé zum Begriff der chemischen Reinheit. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **15**. p. 343—350 (1877).

[133] J. L. W. Thudichum, Das sogen. Urobilin und die damit in Verbindung gesetzten

physiologischen und pathologischen Hypothesen. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **150**. p. 586—588 (1897).

[133] J. L. W. Thudichum, Ueber das Urobilin. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **153**. p. 154—158 (1898).

[134] J. L. W. Thudichum, Einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biologischen Chemie. J. f. pract. Chem. **169**. p. 568—575 (1900).

[136] L. v. Udránszky, Ueber die Beziehung einiger in dem Harne bereits vorgebildeter, oder daraus durch einfache Proceduren darstellbarer Farbstoffe zu den Häminsubstanzen. Zs. f. physiol. Chem. **11**. p. 537—560 (1887), **12**. p. 33—63 (1888).

[137] C. Vanlair u. J. B. V. Masius, Ueber einen neuen Abkömmling des Gallenfarbstoffs im Darminhalt. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **9**. p. 369—371 (1871).

[138] K. Vierordt, Das Absorptionsspectrum des Hydrobilirubins. Zs. f. Biologie **9**. p. 160—170 (1873).

[139] K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectra ... Tübingen 1873, bei H. Laupp. 4°, 169 pp.

[140] K. Vierordt, Physiologische Spectralanalyse. Zs. f. Biologie **10**. p. 21—58, 399—409 (1874), **11**. p. 187—197 (1875).

[141] K. Vierordt, Die quantitative Spectralanalyse ... Tübingen 1876, bei Laupp.

[142] R. Virchow, Ueber krystallinische thierische Farbstoffe. Verh. physik.-medic. Ges. Würzburg **2**. p. 303—309 (1851).

[143] A. Vogel, Versuche mit Urin. Schweigger J. **11**. p. 399—407 (1814).

[144] E. F. A. Vulpian, Note sur quelques réactions propres à la substance des capsules surrénales. C. R. **43**. p. 663—665 (1856).

[145] Eyvin Wang, Weiteres über die quantitative Bestimmung des Harnindicans. Zs. f. physiol. Chem. **27**. p. 135—140 (1899).

[146] Eyvin Wang, Ueber die rothbraunen Farbstoffe bei der quantitativen Bestimmung des Harnindicans. Zs. f. physiol. Chem. **28**. p. 576—584 (1899).

[147] J. Zawadski, Oxydation des Urobilins zu Urorosein. Arch. f. exper. Pathol. **28** p. 450—452 (1891).

[148] L. Zoja, Ueber Uroërythrin und Hämatoporphyrin. Centrbl. f d. medic. Wiss. 1892. p. 705—706; Maly Jahresber. **22**. p. 534 (1892).

[149] L. Zoja, Archivio ital. di chinica med. **32** (1893) *; Maly Jahresber. **23**. p. 590 (1893).

79. Der gelblich bis röthlich gefärbte Harn kann in pathologischen Fällen dunkelroth, grün, blau, schwärzlich gefärbt sein, oder so gefärbte Sedimente absetzen. Es ist klar, dass in ihm verschiedene Farbstoffe enthalten sein müssen oder können, und selbstverständlich, dass Aerzte schon früh namentlich auf auffallende Färbung aufmerksam werden mussten. Allein die Farbstoffe konnten weder chemisch, noch natürlich spectroscopisch definirt werden, so dass wir meist nur eine rohe Beschreibung der Farbe, im günstigsten Falle auch einige Reactionen finden. Diese älteren Angaben haben nur beschränktes historisches Interesse für den physiologischen Chemiker, gar keins für uns; dazu kommt noch, dass die meisten Notizen sich in mir unzugänglichen Zeitschriften finden. Einige derselben findet man in dem Buche von Maillard besprochen, welcher angiebt, dass es mehrere Tausend Notizen über Harnfarbstoffe gebe. Ich will mich damit begnügen, hier einige wichtigere Arbeiten zu erwähnen, deren Wirkung sich bis in spätere Zeit erstreckt hat.

Proust [180] hat wohl zuerst die Farbstoffe des Harns chemisch darzustellen versucht; er unterscheidet zwei: acide rosacé (Rosige Säure), die aus Fieberharn sich mit Ziegelfarbe absetze, aber auch im gesunden Harn stets vorhanden sei, und une résine, qui colore l'urine. Später fand er, dass die

rosige Säure eine Verbindung von Harnstoff mit einem Farbstoff sei. Vogel [143] beschäftigt sich mit demselben Stoff. Braconnot [10] fand in einem Harn blauen Niederschlag, der mit Säuren rothe oder braune Lösung gab. Er nennt ihn Cyanourine; ausserdem enthalte der Harn noch einen schwarzen Farbstoff Mélanourine. Er erkannte, dass der blaue Farbstoff kein Preussischblau sei, wie vor und nach ihm mehrfach angenommen wurde. Denselben Schluss zog Marx [80] nach Beobachtungen von Spangenberg. So führt 1840 Simon in seinem Handbuch der medicinischen Chemie als Farbstoffe des Harns an: einen rothen Uroerythrin, einen blauen Cyanurin und einen schwarzen Melanurin.

Scharling [115] nennt das résine von Proust Omichmyloxid. Einen wichtigen Fortschritt macht Heller [43—46]: der Harn enthalte einen gelblichen Farbstoff, der Uroxanthin genannt wird; durch Oxydation könne daraus ein rubinrother Farbstoff, Urrhodin, oder ein ultramarinblauer, Uroglaucin, hervorgehen. Daneben sei noch ein anderer Farbstoff vorhanden. Durch seine Löslichkeit im Alcohol und Aether unterscheide sich Urrhodin deutlich vom Uroerythrin. — Heller hat offenbar Indigofarbstoffe in Händen gehabt. — In demselben Jahr beschreibt auch Martin [79] einen blauen Farbstoff, den er Urocyanin nennt, der sich in verschiedene rothe Stoffe umwandeln könne; es handelt sich zweifellos um die Heller'schen Substanzen. Später sagt Heller, [45] der Farbstoff des normalen Harns sei in Schwefelsäure braun, er nennt ihn Urophäin.

Scherer [116] findet im pathologischen Harn Gallenfarbstoffe. Dann untersucht er normalen Harn; derselbe enthalte „Harnfarbstoff", welcher sehr wandelbar sei, auch rothe, gelbe und blaue Producte liefere; er wolle aber keine neuen Namen einführen. Man hat später von Urochrom gesprochen.

In den folgenden 20 Jahren wurde immer von Neuem die Bildung von Indigo im Harn beobachtet, aber doch noch zahlreiche neue Namen eingeführt. — In die sechziger Jahre fallen mehrere Abhandlungen von Thudichum [129, 130], deren Resultate heute wohl vollständig antiquirt sind. Er nennt den Farbstoff des Harns Urochrom; derselbe zerfalle in andere: Omicholin und Omicholinsäure, Uromelanin, Uropittin, Uroerythrin. Die Existenz von Indigo bestreitet er. Schunck [120] veröffentlicht Untersuchungen über Harnfarbstoffe, die weder mit früheren noch mit späteren Resultaten in irgend einer Verbindung stehen, übrigens nicht spectroscopisch sind. Er findet Körper, welche er Urian, Urianine und Oxurianine nennt.

Im Jahre 1869 findet Jaffé [54] das Urobilin, 1871 Vanlair und Masius [137] das Stercobilin, Maly [75] das Hydrobilirubin, und nun beginnt eine bis zum Ende des Jahrhunderts dauernde Discussion über die Eigenschaften, Aehnlichkeiten und Unterschiede dieser drei Stoffe. 1880 findet Mac Munn [65] das Urohämatoporphyrin, 1882 Nencki und Sieber [86] das Urorosein.

Im Jahre 1876 hatte Brieger (12) aus menschlichen Fäces Skatol gewonnen und gefunden, dass sich von demselben Farbstoffe ableiten lassen.

Dieselben unter den Harnfarbstoffen aufzufinden und mit älteren Namen zu identificiren, ist eine der Aufgaben, welche seit jener Zeit viele Bearbeiter gefunden hat, unter welchen aus neuester Zeit namentlich Porcher et Hervieux [97, 98] zu nennen sind. Ebenso eifrig ist man damit beschäftigt, die Indigofarbstoffe im Harn nachzuweisen, und hier wäre namentlich Maillard [76] zu nennen. Dabei findet man, dass dieselben Farbstoffe von den einen für Indigo, von den andern für Scatolderivate angesprochen werden, ein Zeichen, wie unsicher noch heute die Kenntnisse sind. — Neben diesen Forschungen tauchen immer wieder Beschreibungen neuer Farbstoffe mit oder ohne besonderen Namen auf, vielfach nur characterisirt durch ungenaue spectroscopische Angaben.

Sucht man das Resultat aus den äusserst zahlreichen Arbeiten zu ziehen und sich klar zu machen, welche Farbstoffe im Harn vorkommen, so scheinen nur sicher zu sein: 1. solche, die aus Blut und Galle stammen, wie Hämatoporphyrin und Urobilin; 2. solche, die zu Indigo gehören; 3. Scatolfarbstoff. Daneben sind zweifellos noch andere vorhanden, über welche man aber noch weniger weiss: Urochrom, Uromelanin u. s. w.

80. Ich gebe nun eine gedrängte Uebersicht der bisher benannten Harnfarbstoffe in alphabetischer Reihenfolge, mit den spectralen Eigenschaften, soweit sie bekannt sind.

Copaivaroth. Quincke [101] fand im Harn eines Kranken, der Copaivaöl eingenommen, einen besonderen rothen Farbstoff bei Zusatz von Salzsäure; er zeigt drei Absorptionsstreifen, nach der Zeichnung etwa 620—590, 570—530, 486—450. In demselben Jahr beschreibt auch Mac Munn [67] einen besonderen Farbstoff im Harn eines Patienten, der Copaiva- und Sandelholzöl eingenommen. Er zeigte zunächst Urobilin, mit Salpetersäure färbte er sich roth, zeigt dann schwach 612—589?, stark 558—534; mit Salzsäure in dicker Schicht 612—589, von D an volle Absorption, verdünnt noch 558—534, 516—496, 476—462. Eine zweite Probe des Harns nach drei Wochen verhielt sich anders, zeigte mit Säuren ein Band 589—460.[1])

Cyanourin oder **Cyanurin.** Der Name ist von Braconnot [10] eingeführt für den Farbstoff eines blauen Sedimentes aus pathologischem Harn. Martin [79] nennt den gleichen Urocyanin. Es ist zweifellos Indigoblau.

Harnblau, von Virchow [142] benannt, dann identificirt mit Uroglaucin von Heller, d. h. mit Indigoblau.

Harnfarbstoff von Scherer [116], der sehr wandelbar sei, rothe, gelbe, blaue Producte liefere.

Indigo. Blaue Farbstoffe im Harn sind seit dem 17. Jahrhundert oft be-

1) Für die Wirkung von Santonin vergleiche noch G. Hoppe-Seyler, Berliner klin. Wochenschr. **23.** p. 436—437 (1886).

obachtet. Für die ältere Litteratur verweise ich auf Maillard [74]. Zuerst sollen Prout 1840 und Simon [123] den Zusammenhang mit Indigo geahnt haben. Dass es sich um Indigo handelt, spricht wohl zuerst Hill Hassall [42] aus, nicht ganz so entschieden ist Sicherer [122]. Beide identificiren schon damit das Cyanurin. Einen wesentlichen Fortschritt bringt Schunck [119]. Er hatte gezeigt, dass in Indigopflanzen nicht Indigo fertig vorhanden ist, sondern ein Stoff, Indican, der mit Säuren Indigoblau liefert. Dasselbe weist er für Harn nach; nur in seltenen Fällen finde sich fertiges Indigoblau, aber aus fast jedem gesunden Harn könne man durch Schwefelsäure Indigoblau gewinnen. Daneben entstehe ein rother Körper, wohl Indirubin, und ein brauner, der grosse Aehnlichkeit mit Indifuscin habe. Indirubin sei wahrscheinlich Heller's Urrhodin und Golding Bird's Purpurin. Hoppe-Seyler [50] bestätigt Schunk, bezweifelt aber, dass der Indigo bildende Stoff des Harns das Pflanzenindican sei. Thudichum [129] bestreitet ebenfalls, dass Indican im Harn sei, er nennt den betreffenden Stoff Indigogen, das identisch sei mit Heller's Uroxanthin. Urrhodin sei nicht identisch mit Indigoroth, sondern ein besonderer Stoff, der im Harn als Urrhodinogen immer anwesend sei. — Edlefsen [18a] findet im Pferdeharn einen braunen Stoff, den er für Indigoblau erklärt.

Erst 1879 wurde durch Baumann und Brieger [3] nachgewiesen, dass die Muttersubstanz des Indigo im Harn eine Säure sei, welche sie Indoxylschwefelsäure nennen, $C_8H_7NSO_4$; sie wird auch fälschlich Harnindican genannt; das Kalisalz derselben findet sich im Harn. — Auch Mac Munn [67] findet Indigoblau oder Indigotin im Harn; auch er bestreitet, dass der oft gleichzeitig auftretende rothe Farbstoff Indigoroth sei. Es sei vielmehr Urrhodin, ein besonderer Farbstoff. In allen Fällen, wo er Indican im Harn gefunden habe, habe er auch ein Band bei 558—534 bemerkt; nach Kochen mit Salzsäure und Ausziehen des Farbstoffs mit Chloroform seien zwei Bänder sichtbar, bei 608 und 571.5. — Es scheint mir zweifellos, dass dies die Bänder von Indigo-Blau und -Roth sind. Rosin [108] findet, dass Indigoroth oder Indirubin aus Pflanzen und Harn die gleiche chemische Zusammensetzung und dasselbe Absorptionsspectrum haben. Er giebt dafür in Aether: sehr concentrirt: 589—474, verdünnt 582—500, Maximum 578. — Bouma [9] giebt an, Pflanzen- und Harn-Indigoblau zeigen in Chloroform einen Streifen, der bei 630 ziemlich scharf beginnt, bei 605 ein Maximum erreicht, von 590—570 langsam abfällt. Beide Indigoroth in Aether geben ein Band von 560 bis hinter E (527), sehr concentrirt von D (589) bis 450. — Beide Indigofuscin geben nur allgemeine Absorption. — Nach Vierordt [141] zeigt Indigoblau des Harns in dünner Schicht ein Band 719—679, in dicker Schicht zwei Bänder 719—646 und 558—541. — Nach De Negri[1]) zeigt Indigoroth in

1) A. e G. de Negri, Atti R. universita di Genova, 3 (1875).

Aether 580—535 (schwach), pflanzliches und thierisches Indigotin in Alcohol, Chloroform oder Säure: 620—589.

Während so über die spectroscopische Identität der Indigofarbstoffe in Pflanzen und Harn kein Zweifel besteht, ist die Frage, in wie weit die vorkommenden rothen Farbstoffe Indirubin seien, durchaus nicht erledigt. Sie macht sich namentlich geltend, wenn man den Indigogehalt des Harns quantitativ bestimmen will, wie es wohl zuerst Jaffé [56] versucht hat; er rechnet die rothen Farbstoffe des Harns einfach als Indirubin, was z. B. Thudichum [131] äusserst scharf kritisirt. Andere, z. B. Obermayer [93] und Wang [145, 146] trennen dann die rothen Farbstoffe ab, was z. B. wieder Bouma [9] für falsch erklärt, da sie so einen Theil des Indigos entfernen und zwar einen je nach der Darstellung verschieden grossen. Maillard [71] findet, dass bei schneller Oxydation der Indigoschwefelsäure hauptsächlich Indigotin entstehe, bei langsamer Indirubin; er steht auf Seiten Bouma's. Krukenberg [61] dagegen findet, dass auch andere rothe Farbstoffe auftreten können.

Indoxylschwefelsäure ist $C_6H_4 \langle {}^{C(O\text{-}SO_2 \cdot OH)}_{NH} \rangle CH$; ferner nach Baeyer:

$$\text{Indigotin: } C_6H_4 \langle {}^{CO}_{NH} \rangle C{=}C \langle {}^{CO}_{NH} \rangle C_6H_4;$$

$$\text{Indirubin: } C_6H_4 \langle {}^{CO}_{NH} \rangle C{=}C \langle {}^{C_6H_4}_{CO} \rangle NH$$

Man hat stets als den Farbstoff des Harns Indigotin angenommen. Maillard [7] aber findet, dass Harn-Indigo sehr viel leichter löslich in Chloroform sei, als Indigotin, und dass es sehr leicht in Indirubin übergehe. Es müsse also von Indigotin verschieden sein. Er schliesst, die Substanz des Harns polymerisire sich beim Uebergang zu Indigotin oder Indirubin. Die bisher nach Baeyer angenommene Formel soll nach ihm nicht dem Indigotin entsprechen, sondern einem bisher unbekannten Körper, dem Hemiindigotin; dieses bildet sich in Chloroformauszügen des Harns. Für Indigotin oder Indirubin aber sei die Formel zu verdoppeln in: $C_{32}H_{20}N_4O_4$. Die Beweise sehe man in dem interessanten Buche von Maillard [74], auf welches ich nicht näher eingehen kann. Am Ende desselben findet man Tabellen, in welchen Maillard alle älteren Beobachtungen zusammenstellt, welche sich nach seiner Meinung auf Indigofarbstoffe beziehen: alle je gefundenen blauen Farbstoffe seien Indigotin; dem wird man wohl beistimmen können; aber weniger sicher scheinen mir die Ansprüche auf die rothen Farbstoffe. Hier lässt Maillard als von Indirubin verschieden gelten: Uroerythrin (Simon), Purpurin (Golding Bird) Urohämatin (Harley), Uromelanin (Thudichum), Ururubrohämatin (Baumstark), Giacosa's Farbstoff, Urorosein (Nencki u. Sieber).

Indigogen siehe Indigo.

Melanurin ist nach Braconnot [10] ein schwarzer Farbstoff des Harns. Prout spricht von Melansäure (melanic acid).

Omichmyloxyd nennt Scharling [115] die mit Aether extrahirbaren Theile des Harns, ein Gemisch aller möglichen Stoffe.

Omicholin ist ein von Thudichum eingeführter Name. Es soll ein Spaltungsproduct des normalen Harnfarbstoffs, des Urochroms, sein, welches sich durch Einwirkung von Säure beim Erwärmen bilde, in Aether löslich sei. Während Thudichum zuerst [132] sagt, Jaffé's Urobilin sei ein Gemisch von Urochrom, Uropittin, vielleicht etwas Omicholin, identificirt er später [133, 134] Urobilin und Omicholin. Er giebt [135] eine Zeichnung für das Spectrum der Lösung in Aether, die grün fluorescire: schwaches Band etwa 590—560, Absorption von 450 an.

Omicholinsäure soll sich nach Thudichum gleichzeitig bilden, auch in Aether löslich sein, grün fluoresciren. Das Spectrum ist identisch mit dem vorigen, nur das Band etwas schwächer.

Purpurin ist von Golding Bird [7] eingeführt für einen rothen Farbstoff. Mester [82] meint, es sei Skatolfarbstoff.

Rosige Säure. Proust [100] nannte einen rothen Harnfarbstoff substance rosacée oder acide rosacé. Mit ihr beschäftigt sich auch Vogel [143]. Simon [123] nennt sie Uroerythrin. Sie soll auch identisch mit Purpurin und anderen rothen Farbstoffen sein.

Rubrobilin von Riva. Die Arbeit ist mir nicht zugänglich; nach Garrod und Hopkins [33] ist es vielleicht modificirtes Urobilin. Vergleiche Urobilin.

Skatolfarbstoffe. Brieger [12, 13] erhielt durch Destillation von Fäces einen Stoff, der Skatol genannt wurde. Seine Constitution ist später aufgeklärt worden, es zeigte sich, dass er nahe verwandt mit Indol ist, β-Methyl-Indol. Es ist

Indol: (Strukturformel, NH) Skatol: (Strukturformel, CH_3, NH)

Schon Brieger fand, dass wenn man Thieren Skatol durch Einspritzung oder durch den Mund beibringt, im Harn ein Chromogen ausgeschieden wird, welches mit Salzsäure einen rothen, von Indirubin verschiedenen Farbstoff bildet. Otto [94] meint, analog mit den Verhältnissen bei Indigo, dass im Harn skatoxylschwefelsaures Kali ausgeschieden werde. Mester [82] meint, das Chromogen sei Skatoxyl. — Er erklärt Urorubin von Plósz, Uroroseïn, Uroerythrin, Purpurin von Bird, Giacosas Farbstoff für Skatolderivate.

Alle diese Stoffe waren indessen sehr unrein, im allgemeinen auch

mit Indirubin gemischt. So bezweifelt Rosin [108] die Existenz der Skatolfarbstoffe im Harn, obwohl er bemerkt, dass es rothe, im Chloroform unlösliche Farbstoffe giebt. — Weitere Untersuchungen liegen von Rössler [105] und Grosser [38] vor.

Die besten Arbeiten verdanken wir Porcher und Hervieux [97. 98]. Sie sorgen durch reine Milchnahrung von Thieren, dass in deren Harn kein Indigo vorhanden ist, dann bringen sie Skatol bei. Durch Zusatz von Salzsäure färbt sich der Harn rosenroth, Alcohol entzieht den Farbstoff. Lässt man die Salzsäure länger wirken, so fällt der Farbstoff in dunkelrothen Flocken und kann leicht rein dargestellt werden. Er ist leicht löslich in Amylalcohol, unlöslich in Aether und Chloroform, wodurch er sich von Indigo unterscheidet. Beim Neutralisiren der sauren Lösung verschwindet die Farbe, ebenso durch Reduction, z. B. mit Zinkstaub und Salzsäure. — Die reine alcoholische Lösung des Farbstoffs zeigt nur ein Band 577—550. Wenn man aber nur den Harn mit Salzsäure versetzt, den Farbstoff durch Schütteln mit Alcohol auszieht, so zeigt die Lösung noch ein Band 624—616 in variabler Stärke, und Schwächung der kürzeren Wellenlängen. Von einer dicken Schicht wird dann nur Roth bis 624 durchgelassen. — Porcher und Hervieux erklären Uroroseïn von Nencki und Sieber, Uroerythrin von Simon, Purpurin von Bird, Uromelanin von Plósz, Urohämatin von Harley und die unbenannten Stoffe von Giacosa und von Brandl und Pfeiffer für mehr oder weniger verunreinigtes Skatolroth.

Stercobilin, siehe Urobilin.

Urian, Urianine und Oxurianine sind drei von Schunck eingeführte Namen (120).

Urobilin. Wenige Stoffe haben eine so umfangreiche Litteratur wie dieser, er ist aber trotzdem noch nicht annähernd aufgeklärt. Mit Recht klagt Maly [77] bei diesem Stoff, die Spectralanalyse habe „reichlich genug geschadet,“ indem durch sie ganz unreine Körper und Gemische, die chemisch uncharacterisirbar wären, scheinbar characterisirt und benannt worden sind.

Jaffé [52, 53] geht von der bekannten Gmelin'schen Reaction auf Galle aus: durch Salpetersäure mit etwas salpetriger Säure entstehen blaue, violette, röthliche Farbentöne. Scheidet man den letzterem Farbenton entsprechenden Körper aus, so ist er ein bräunlich-rothes Pulver, das ein Absorptionsband γ zwischen b und F giebt. Denselben Streif erhält man schärfer, wenn man Galle mit verdünnter Salzsäure extrahirt. Macht man die Lösung mit Natronlauge alcalisch, so wird sie gelb, es ist ein Streif δ sichtbar, der auch zwischen b und F liegt, aber näher an b. Nimmt man Ammoniak statt Natronlauge, so ist δ sehr scharf. Dieses Pigment sei wahrscheinlich identisch mit dem normalen Harnpigment oder einem derselben.

In einer folgenden Abhandlung stellt Jaffé [55] diesen Harnfarbstoff dar und nennt ihn Urobilin; wenn alcalisch, fluorescirt er grün, findet sich namentlich im Harn Fieberkranker, doch kommt er auch in jedem gesunden Harn vor; er trete auf, wenn man den Harn stehen lässt; in diesem sei also von vorn herein ein entsprechendes Chromogen vorhanden. Die saure Lösung ist braun, bei Verdünnung rosenroth, zeigt das Band γ, absorbirt in grösserer Concentration von b (518) an alles. Durch Alcalien wird sie goldgelb bis grünlich, zeigt δ, absorbirt concentrirter alles Blau und Violett. Das feste Pigment ist roth, löslich in Alcohol, Aether, Chloroform. Die alcalischen Lösungen fluoresciren manchmal, immer nach Zusatz von Chlorzink oder einem anderen Zinksalz; Stärke der Fluorescenz und Dunkelheit von δ gehen Hand in Hand. Dann findet Jaffé [54], dass der Gallenfarbstoff sich in Bezug auf Fluorescenz ganz ebenso verhält.

Vanlair und Masius [137] ziehen aus Fäces mit Wasser einen Farbstoff. den sie Stercobilin nennen. Er sei sehr ähnlich dem Urobilin, aber sie meinen, er sei doch davon verschieden. Jaffé [57] behauptet, beide seien identisch.

Heynsius und Campbell [48] untersuchen auch die Oxydationsproducte der Galle durch nitröse Dämpfe, erhalten den Körper von Jaffé mit dem Bande γ (516—484 nach der Zeichnung), und halten ihn für identisch mit dem letzten Oxydationsproduct der Galle, welches Maly Choletelin genannt hatte. Maly [75, 76] selbst aber findet, dass durch Zusatz von Natriumamalgam zu einer Lösung von Bilirubin in Natronlauge, also durch Reduction, Gelbfärbung eintrete; daraus scheidet Salzsäure ein Pigment, welches in saurer Lösung das Band zwischen b und F, in alcalischer dasselbe mehr nach b hin gerückt zeige. Der Körper wird Hydrobilirubin genannt, er sei identisch mit Urobilin. Maly protestirt daher dagegen, dass das Oxydationsproduct des Gallenfarbstoffs, das Choletelin, identisch mit Urobilin sein solle.

Auch Vierordt [138—140] findet photometrisch, Choletelin zeige kein Band, sondern wachsende Absorption mit abnehmender Wellenlänge; Hydrobilirubin gebe dagegen ein Band 501—486, Sterobilin 499—470. Trotzdem wiederholt Heynsius [47] die Behauptung. Auch Stokvis [124] erklärt Choletelin, Urobilin und Hydrobilirubin für identisch, zieht aber auf eine Erwiderung von Maly [77] seine Behauptung zurück [125]. Liebermann [64] bestätigt die Angaben von Vierordt, dass Choletelin kein Band zeige, Hydrobilirubin das Band γ, welches bei Zusatz von Ammoniak verschwinde, bei Zusatz von Chlorzink als schärferes Band δ wieder erscheine, verbunden mit Fluorescenz. Esoff [21] gibt an, neutrales Urobilin zeige keine erhebliche Absorption zwischen b und F, sondern nur saures. Hoppe-Seyler [50, 51] findet, dass durch Behandlung von Hb oder Ht mit Zinn und Salzsäure ein Körper entstehe, der sich ganz wie Urobilin verhält; im Harn konnte er Urobilin nur nach längerem Stehen finden, dieser könne also nur das Chromogen enthalten. Disqué [17] sagt das Gleiche über Hydrobilirubin aus: bei Be-

handlung von Bilirubin mit Natriumamalgam entsteht reducirtes Hydrobilirubin, welches kein Band zeigt, aber beim Stehen an Luft bilde sich daraus Hydrobilirubin oder Urobilin. Maly's Stoff müsse unrein gewesen sein. — Capranica [14] sagt wieder, Hydrobilirubin sei derselbe Stoff, wie Stercobilin. Urobilin und Hoppe-Seyler's Blutproduct.

Sehr eingehende Untersuchungen mit neuen Resultaten liefert Mac Munn [65]. Auch er beschreibt zunächst die spectralen Erscheinungen bei der Gmelin'schen Gallenreaction, die erst zwei Bänder zu beiden Seiten von D, dann ein Band zwischen b und F liefere, welches schliesslich allein übrig bleibt. Das ist das Band des Urobilins, welches Jaffé γ nennt. Die meisten dunklen Harne zeigen das Band γ, welches sich durch kaustisches Na nach Roth verschiebt, in δ übergeht. Zusatz von Ammoniak lässt γ verschwinden. Soweit stimmt Alles mit den Angaben von Jaffé überein. Aber nun findet Mac Munn, dass γ durch Ammoniak nicht immer verschwindet, dann ist auch ein Band bei D $^2/_3$ E (= 569) vorhanden. Dies Band und eines zwischen E und F gehören also zu einem anderen Farbstoff, einem Luteïn, welches Uroluteïn genannt wird.

Mac Munn stellt nun aus Harn von Kranken, in welchem das Band γ besonders deutlich erscheint, den Farbstoff her, indem er mit Bleiacetat fällt, den Niederschlag mit durch Schwefelsäure angesäuertem Alcohol auszieht, dann durch Zusatz von Wasser und Chloroform den Farbstoff in Chloroform aufnimmt, abdestilliert. Es entsteht ein braunrothes Pulver, löslich in Alcohol. Chloroform, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, theilweise in Aether, Benzol. Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. — Eine Lösung in Aether zeigt die Bänder: ε 604—592, δ 568—552, α 507—479, Absorption von 457 an. Bei Zusatz von Ammoniak verschwindet α, ε und δ, es ist nur ein Band 592—564 sichtbar. Die Erscheinungen in Alcohol nnd Chloroform sind fast identisch. Band α liegt bei 507—480, resp. 510—480, in Benzol bei 507—480. Durch Zusatz von Natronlauge rückt dies Band in Aether auf 517—502, in Chloroform auf 513—499, in Alcohol auf 519—502. In der wässerigen Lösung ist nur das Band bei F sichtbar. In Salzsäure erhält man Absorption 609—582, von 552 an, in dünner Schicht erscheint α 507—485. In Schwefelsäure ebenso 604—682, von 534 an, resp. Band 513—488.

Da eine Analyse des Stoffes die Anwesenheit von S zeigt, der wie Mac Munn meint, aus der Schwefelsäure stammt, stellt er nun Urobilin mit Salzsäure dar. Der Körper giebt für die Bänder im Gelb etwas andere Resultate: in Alcohol 620—609, 598—582, von 552 an, verdünnt nur 502—483. Bei Zusatz von Ammoniak: 640—614, 592—576, α nicht vorhanden. In Aether 634—609, 592—568, von 534 an; verdünnt: α nicht vorhanden. Durch kaustiches Natron verschiebt sich in Alcohol α nach 523—506. In Essigsäure: 598—578, 552—542, von 530 an, verdünnt α 507—480; Zusatz von Ammoniak giebt hier; ε 694—671, η (nicht gemessen, da zu schwach), δ 545—534.

Mac Munn meint, alle diese Bänder gehören zu Urobilin[1]; da dessen Bänder im Gelb in wässeriger Lösung nicht sichtbar sind, erscheinen sie auch nicht im Harn. — Uebrigens hat das Band bei F einen starken Schatten nach Violett hin, der bei Verdünnung verschwindet; er reicht z. B. im Alcohol bis 453.

In einer zweiten Abhandlung erklärt Mac Munn [66], es gebe zwei Arten Urobilin, normales und febriles; all die vorigen Angaben beziehen sich auf febriles Urobilin. In normalem Urobilin wird durch Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak das Band bei F nicht verschoben, — γ nicht in δ verwandelt nach der Bezeichnung von Jaffé —, sondern α verschwindet, ebenso wie das bei febrilem Urobilin durch Ammoniak geschieht. Das Band bei F, — für febriles Urobilin in Alcohol 507—482 —, ist in normalem weniger dunkel und weniger scharf begrenzt. Die Farbe der Lösungen ist gelblicher, die des febrilen Urobilins röthlicher. Wenn man Natriumamalgam zu alcoholischer Lösung des normalen Urobilins setzt, wird sie orangefarbig, absorbirt nur kürzere Wellen ohne Bänder, ganz wie Choletelin. Wird nun Chlorzink zugefügt, so erscheint das Band 516—501 mit Schatten bis 481. Setzt man dazu Natronlauge, so wird die Lösung gelb und das Band des febrilen Urobilins erscheint; alles stimmt überein mit den Angaben von Heynsius und Campbell für Choletelin. Normales Urobilin und Choletelin sind identisch nach Farbe und spectralem Verhalten, unterscheiden sich aber dadurch, dass Choletelin leicht zu febrilem Urobilin reducirt werden kann, normales Urobilin nur schwer.

Ich kann aus der inhaltsreichen, durch etwa 70 Spectralzeichnungen erläuterten Abhandlung nur noch Folgendes anführen: normales Urobilin lässt sich durch Behandlung mit Natriumamalgam, also Reduction, wahrscheinlich in febriles überführen. Febriles Urobilin ist wahrscheinlich identisch mit Maly's Hydrobilirubin. — In normalem Harn existiert schon das Chromogen des febrilen Urobilins. — Mac Munn erhält aus krankem Harn Urobilin, welches eine Zwischenstufe zwischen normalem und febrilem einzunehmen scheint, Urobilin ist also ein variabler Körper. — Ferner findet er, dass Gallensteine Urobilin enthalten, er verfolgt den Uebergang der Gallenfarbstoffe in Urobilin. Endlich findet er einen weiteren Farbstoff im Harn, der Urohämatin, später Urohämatoporphyrin genannt wird. Er besitzt auch ein Band bei F und hat andere Aehnlichkeiten mit Urobilin.

Bald darauf erklärt Mac Munn [67] von Neuem, Stercobilin sei verschieden von Harn-Urobilin.

In einer vierten Abhandlung [68] wird unter anderem Stercobilin untersucht, welches verschieden von normalem Urobilin, aber sehr ähnlich dem

---

1) Beck [5] giebt an, er habe in der Gallenfistel eines Hundes einen Farbstoff gefunden, der fluorescire und nur die beiden Bänder im Rothgelb zeige. Er lasse sich von Urobilin nicht trennen. Wo Mac Munn noch diese Bänder gesehen habe, habe er also wahrscheinlich ein Gemisch von Urobilin und dem unbekannten Farbstoff gehabt.

febrilen sei. Urobilin lasse sich aus Ht herstellen, indem man saures Ht mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt.

Dieselbe Angabe machen schon im Jahr vorher Nencki und Sieber [87], nur reduciren sie mit Zinn und Salzsäure; für die Wellenlänge des Bandes ergibt sich aus ihren Angaben: 505—492, Urobilin ist = Hydrobilirubin = $C_{32}H_{40}N_4O_7$. — Auch Le Nobel [92] beschäftigt sich mit der Reduction von saurem Ht, erhält daraus unter anderem einen nicht näher definierten Körper, der mit Urobilin Einiges gemein habe, aber nicht identisch sei. Er nennt ihn Urobilinoïdin.

Es folgt nun wieder eine sehr umfangreiche Arbeit von Mac Munn [69] mit nahezu hundert Spectralzeichnungen. Sie beschäftigt sich mit normalem Urobilin, febrilem oder pathologischem Urobilin, Urohämatoporphyrin, Stercobilin, Hydrobilirubin. Ich kann nicht daran denken, einen Auszug aus dieser Arbeit und den zahllosen beschriebenen Spectren zu geben, die geradezu verwirrend wirken und den Eindruck hervorrufen, dass alle beschriebenen Stoffe Gemische oder zahlreiche Uebergangsstufen der Oxydation oder Reduction sind. Aus pathologischen Harnen werden Farbstoffe gewonnen, die eine mittlere Stellung zwischen den Urobilinen und dem Urohämatoporphyrin einnehmen. Das früher von Mac Munn in der Galle von Mensch und Thieren gefundene Urobilin wird als von den anderen Urobilinen verschieden erkannt und Gallen-Urobilin (biliary urobilin) bezeichnet. Das Urobilinoïdin von Le Nobel hält er für das Chromogen von Urohämatoporphyrin. — Die aus der Arbeit gezogenen Schlüsse sind: 1. Normales Urobilin ist identisch mit dem Stoff, welchen man durch H_2O_2 aus saurem Ht erhält; 2. pathologisches Urobilin und Stercobilin sind sehr ähnlich; 3. Hydrobilirubin weicht von den genannten wesentlich ab; 4. Stercobilin steht Urohämatoporphyrin näher, als pathologischem Urobilin.

Die Tabelle auf folgender Seite giebt eine Hauptübersicht der Messungen, aus denen diese Schlüsse abgeleitet sind.

Eichholz [19] wiederholt einen Theil der Versuche von Mac Munn, kommt aber zu anderen Schlüssen. Er fällt Harn mit Ammoniumsulphat, löst den Niederschlag in Alcohol; es zeigt sich das Band 501—487. Eine Spur Salzsäure erzeugt das gewöhnliche Urobilinband 501—470; damit meint er das Chromogen von Jaffé zu haben, nennt es Urochromogen. Eine neutrale Lösung von Urobilin zeige ein Band 501—480, schwache grüne Fluorescenz, die durch Salzsäure verschwindet: Ammoniak lässt Fluorescenz und Band verschwinden. Setzt man $ZnCl_2$ zu, so tritt brillante Fluorescenz auf, das Band verschiebt sich nach 514—498. (Wenn Mac Munn sage, für dies Resultat sei noch Ammoniak nöthig, so liege das nur daran, dass seine Lösung sauer war; auf saure Lösung wirkt $ZnCl_2$ nicht.) Wird zu neutraler Lösung kaustisches Natron gesetzt, so liegt das Band 510—500. Na-Amalgam entfärbt die Lösung, lässt das Band verschwinden; es wird Urobilinogen gebildet, da durch den Sauerstoff der Luft oder durch Säuren das Band wieder erscheint.

	Normal. Urobilin	Saures Ht $+ H_2O_2$	Patholog. Urobilin	Stercobilin	Urohämato-porphyrin	Hämatin + Zn $+ H_2SO_4$	Hämatin + Na-Amalgam	Hydro-bilirubin	Gallen-Urobilin	Hydrobilirubin nicht genügend reducirt
Alcohol-Lösung	—	—	—	—	630—619	625—615	633—619	—	—	—
	—	—	607.5—587	607.5—587	607.5—599	—	610—599	—	625—581	—
	—	—	577—552	—	681—555	583—560.5	585—550.5	605—573	—	610—549
	—	—	—	—	538—520	540—523	544—521.5	—	—	—
	504—479	504—479	504—477	504—479	506—481	504—477	506—479	501—475	501—479	504—477
Alcohol-Lösung + Ammoniak	—	—	—	—	—	—	—	647—630	—	—
	—	—	625—615	636—619	625-619	625—612.5	633—617	610—599	615—577	Unsicher
	—	—	581—560.5	587—562	581-562	583—562	587—562	—	—	—
	—	—	542—521.5	549—526	540—523	540—526	547—529	—	—	—
	Kein Band	Kein Band	Kein Band	517-494	511-494	514—490	514—490	Kein Band	Kein Band	Kein Band
Alcohol-Lösung + Am. + $ZnCl_2$	650—625	650—625	653—622	656—622	—	653—638.5	—	647—612.5	665—619	653—607.5
	—	—	—	—	—	625—612.5	630—615	—	—	—
	587—571	Schatten	587—567.5	593—569	587—569	585—562	589—562	599—566	607.5—571	601—560.5
	—	—	—	555—532	547—529	—	549—524.5	—	—	—
	514—496	517—496	517—494	514—496	514—199	517—494	514—490	517—494	514—496	517—494
Alcohol-Lösung + NaHO	653—625	647—625	653—625	653—625	—	—	—	644—615	665—619	650—617
	—	—	597—577	593—569	625—615	625—612.5	Wie mit	599—562	605—573	601—566
	—	—	571—559	—	581—562	585—560.5	Ammoniak	—	—	—
	—	—	—	549—529	542—526	538—529	—	—	—	—
	514—496	514—496	517—496	520—499	515.5—496	514—496	—	514—496	517—496	517—494
Alcohol-Lösung + $ZnCl_2$	—	—	—	—	—	—	—	647—615	—	647—617
	—	—	—	—	—	625—607.5	633—615	601—566	625—569	599—559
	—	—	583—573	591—569	585—569	585—566	585—562	—	—	—
	—	—	—	559—532	547—529	549—532	547—526	—	—	—
	—	517—494	517—496	515.5—499	514—499	517—494	514—488	514—496	Unverändert	520—494

Der Harn bei Fällen von Typhus oder Scharlach verhält sich anders: in salzsaurer Lösung reicht das Band von 550—450, ist dabei von 550—530 mässig stark, von 530—501 schwach, dann stark. Die Substanz, welche dies Band erzeugt, ist in neutraler Lösung als Chromogen vorhanden: pathologisches Urochromogen. Die Bänder, welche Mac Munn im Roth und Gelb angiebt, finden sich nicht. — Dann stellt Eichholz durch Reduction aus Bilirubin Maly's Hydrobilirubin her; die Lösung in Natronlauge zeige rothe Fluorescenz und die Bänder 644—620, 593—574, 510—500, — also verschieden von Urobilin. Wenn man mit Salzsäure fällt, in Alcohol löst, so ist nur das Band von Urobilin zu sehen, Zusatz von Natronlauge bringt aber sofort die drei Bänder wieder hervor. Setzt man indessen die Reduction des Bilirubins weiter fort, als bis zur Bildung von Hydrobilirubin, so entsteht normales Urobilin. (Mac Munn habe überhaupt kein Hydrobilirubin unter Händen gehabt, sondern hauptsächlich Biliverdin.) Endlich beschäftigt sich Eichholz auch mit der Reduction von saurem Ht; er erhält zuerst eine Lösung mit dem Band bei F, — Hoppe's Urobilin; wenn man dies aber abfiltrirt, so bewirkt die Luft eine Aenderung, es werden drei oder vier Bänder sichtbar, d. h. es entsteht Urohömatoporphyrin. Wird aber die Reduction des Ht's fortgesetzt, bis die Lösung hellgelb ist, dann abgedampft, der Rest in Alcohol gelöst, so sieht man ein Band bei F, schwache grüne Fluorescenz; mit Salzsäure bleibt das Band wie bei Urobilin. Auch sonst entsprechen die Reactionen ganz dem Urobilin; der Unterschied beruht nur in der schwächeren Fluorescenz und in der Neigung, sich bei langem Stehen zu zersetzen, wobei ein Band 598—570 erscheint.

Auch Jolles [58] stimmt zu, dass es normales und pathologisches Urobilin gebe; er meint, es stamme aus Gallenfarbstoffen, sei das letzte Oxydationsprodukt aus Bilirubin, die anderen Harnfarbstoffe seien niedrigere Oxydationsstufen.

Im Gegensatz zu den letzten Arbeiten erklären Garrod und Hopkins [33], alle Urobiline seien identisch. In saurer Lösung liegt die langwellige Kante des Bandes in Alcohol bei 5080, in Chloroform bei 5130, in Bromoform bei 5170. — Wenn zu reiner Urobilinlösung in Wasser, das mit Natron- oder Kalilauge alcalisch gemacht ist, etwas Schwefelsäure oder Salzsäure gefügt wird, bis die Lösung schwach sauer ist, so wird sie etwas trübe und zeigt ein Band auf E, 535—522. Der rothe Niederschlag abfiltrirt zeigt auch das Band auf E und das auf F, in Alcohol gelöst aber nur das F-Band; das E-Band stammt also nicht von einer Verunreinigung. — Sie stellen dann Metall-Verbindungen von Urobilin her, von denen manche das Band bei F nicht zeigen. — Aus Fäces erhalte man meist das gewöhnliche Urobilin, manchmal aber ein modificirtes. Dies giebt in saurer alcoholischer Lösung ein Band von 517—477, welches von 517—508 und von 501—477 stark ist, dazwischen schwach; in Ammoniak: 517—497 stark, 497—477 Schatten; mit $ZnCl_2$ und Ammoniak 519—497 stark, 497—469. Dies sei vielleicht das Rubrobilin von Riva. Ihre Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	Urobilin aus gesundem Harn	Urobilin aus krankem Harn	Urobilin aus Fäces, gewöhnl.	Urobilin aus Galle
In Alcohol mit HCl angesäuert	508—477 Schatten bis 453	508—477 Schatten bis 455	508—477 Schatten bis 455	508—477 Schatten bis 455
n Alcohol mit Natronlauge	520—497 Schatten bis 479	520—499 Schatten bis 477	520—499 Schatten bis 477	519—497 Schatten bis 477
Mit $ZnCl_2$ und Ammoniak	519—497 Schatten bis 477	517—495 Schatten bis 477	517—495 Schatten bis 477	517—495 Schatten bis 477
E-Band-Spectrum	535—522 506—462	535—522 508—455	535—522 508—455	535—522 508—455

In einer weiteren Abhandlung [49] beschäftigen sich dieselben Autoren mit der Beziehung zwischen Urobilin und Hydrobilirubin. Die sauren Lösungen geben dasselbe Spectrum, mit Ammoniak und Chlorzink entsteht in beiden Fällen brillante grüne Fluorescenz. Aber die alcalischen Lösungen von Hydrobilirubin zeigen drei Bänder, wie auch Le Nobel fand. Wenn man bei der Reduction von Bilirubin das Natriumamalgam länger wirken lässt, so entsteht ein dem Urobilin viel ähnlicherer Körper als das Hydrobilirubin, wie schon Disqué und Eichholz fanden. Aber der entstandene Körper sei doch kein Urobilin.

Zu der Substanz, welche das E-Band-Spectrum giebt, bemerken sie noch, dass Saillet [111] gefunden habe, dass Zusatz von Essigsäure noch ein Band bei b hervorrufe, was sie bestätigen.

Es folgen nun einige Abhandlungen von Thudichum. In der ersten [132] bestreitet er die Identität von Urobilin und Stercobilin, welches er schon viel früher Intestinoluteïn genannt habe.[1]) Ebenso habe er längst gezeigt, dass Hydrobilirubin nichts mit dem Harnfarbstoff, Urochrom, oder seinen Zersetzungsproducten gemein habe. Urobilin sei im normalen Harn gar nicht vorhanden, sondern entstehe, wenn man ihn mit Säuren erhitzt. Dann zerfällt das Urochrom in vier Theile: 1. in Aether — lösliches Omicholin und Omicholsäure: 2. in Uropittin, das in Weingeist und Chloroform löslich, ein schmales Band auf F zeigt, welches bei grösserer Concentration bis E reicht. Dies sei das fälschliche Urobilin; 3. in Uromelanin, welches in alcalischem Wasser löslich ist. In den folgenden Abhandlungen [133, 134] dagegen wird gesagt, Urobilin sei sein Omicholin.

Es sind nur noch wenige Bemerkungen hinzuzufügen. Nencki und Zaleski [88] finden bei der Darstellung von Mesoporphyrin aus Hämatoporphyrin einen Körper, den sie Hämopyrrol nennen, $C_8H_{13}N$. Dies sei hämatogenes Urobilin. Die Lösung färbt sich an der Luft roth, alcalisch gemacht wird sie gelb, mit ammoniakalischer Zinklösung rosa mit grüner Fluores-

1) Mehrere Arbeiten und Bücher von Thudichum waren mir nicht zugänglich; ich weiss daher nicht, wo dieser Name eingeführt ist.

cenz, zeigt dann das Band des Urobilins. Ebenso stellen Nencki und Marchlewski [85] aus Phyllocyanin Hämopyrrol und Urobilin her.

Zawadzki [147] findet, dass, wenn man zu Urobilin Quecksilberoxydul setze, es oxydiert werde und Uroroseïn entstehe. Einige Zeit darauf findet Schmidt [117], dass Hydrobilirubin, — welches für identisch mit Stercobilin und Urobilin gehalten wird, — nicht nur mit Zinkchlorid, sondern auch mit Quecksilberchlorid eine Verbindung bilde, die prachtvoll roth ist, gelb fluorescirt. Auch die Quecksilberverbindung zeigt einen Streif zwischen b und F, näher an F in saurer, näher an b in alcalischer Lösung. Garrod und Hopkins [33] meinen nun, es sei diese Verbindung, welche Zawadzki beobachtet und fälschlich für Uroroseïn gehalten habe. Salaskin [112] wiederholt den Versuch von Zawadzki: er versetzt eine schwach alcalische Lösung von Urobilin mit Calomel, säuert mit Salzsäure an, schüttelt mit Amylalcohol aus. Dieser ist anfangs roth, färbt sich allmählich violett, zeigt anfangs den Urobilinstreif, daneben ein schwaches Band 558; nach längerem Stehen wird dies deutlicher, theilt sich in zwei Bänder 606—580, 580—540. Das ist nicht das Spectrum des Uroroseïns. Aber er bestreitet, dass es einer Quecksilber-Verbindung entspreche, da er dieselbe Wirkung auch durch Salzsäure allein erhielt.

Zur Identität von Hydrobilirubin, Urobilin, Stercobilin siehe noch Gerhardt [34], Beck [5], Esser [22].

Endlich wäre zu erwähnen, dass nach Dor [18] die Gastropoden Urobilin enthalten, welches dem menschlichen äusserst ähnlich (rothe Farbe, grüne Fluorescenz, Band zwischen b und F), aber zum Unterschiede von diesem in Wasser leicht löslich und leicht in Gallenstoffe, Biliverdin, Bilirubin verwandelbar ist.

Im Ultraviolett zeigt Urobilin keine Absorptionsbanden nach den Angaben von Gamgee [24], Garrod und Hopkins [33], Bier und Marchlewski [6].

Bei Grimm [37] findet man eine Litteraturzusammenstellung für Urobilin.

Saillet [111] behauptet, normaler Harn enthalte nie Urobilin, sondern ein Chromogen, welches er auch Urobilinogen nennt. Neu ist die Angabe, dass daraus durch Licht, namentlich die kurzen Wellen, Urobilin entstehe, welches er Urobilin α nennt; es sei je nach dem Lösungsmittel gelb bis roth, zeige in saurer Lösung ein Band bei 490, in alcalischer bei 505. Wenn man dies alcalische Urobilin α ansäure, dann mit Aether schüttle, so färbe er sich rosa und enthalte einen Farbstoff Urobilin β, welcher in Lösung (in Chloroform, Wasser, Alcohol, angesäuertem Aether, Alcalien) ein Band bei 511 gebe.

Urobilinogen. Der Name ist von Eichholz [19] einem Stoff gegeben, der im Harn vorkomme, aus welchem sich durch Oxydation Urobilin bilde. Siehe auch Saillet [111]. Näheres unter Urobilin.

Urobilinoïdin ist von Le Nobel [92] ein Körper genannt worden, der sich bei der Reduction von Hämatin bilde. Er sei ein Zwischenkörper zwischen

Ht und Urobilin, mit einem Band bei F. Mac Munn [69] erklärt diesen Körper für das Chromogen von Urohämatoporphyrin. — Siehe Urobilin.

Urochrom. Thudichum [92] meint, den Harnfarbstoff rein dargestellt zu haben, und nennt ihn Urochrom. Wahrscheinlich entstehe durch Oxydation Uroerythrin. Durch Säuren werde er gespalten in Omicholin und Omicholinsäure, Uropittin und Uromelanin (135, 132). Als Spectrum in Schwefelsäure giebt er (135) einen flachen Streif genau auf F (486), Absorption von 470 an.

Ferner beschäftigt sich Garrod [31] mit dem normalen gelben Farbstoff des Harns, den auch er Urochrom nennt. Er zieht ihn mit Schwefelammonium, Alcohol und Aether aus; das Pigment absorbire nur Grün, Blau und Violett, fluorescirt nicht mit Zinkchlorid und Ammoniak. — Dann folgen Untersuchungen, die mir nicht zugänglich sind, von Riva[1]) und Chiodera.[2]) Sie finden, dass, wenn man zu Urobilin Kaliumpermanganat füge, der gelbe Farbstoff spurenweis entstehe. Garrod [31] findet, dass, wenn man zu seinem Urochrom Aldehyd füge, massenhaft ein Stoff von den Eigenschafen des Urobilins sich bilde. — Später [32] theilt er mit, dass nicht jeder Aldehyd diese Wirkung hervorbringe, sondern wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt desselben; er kann aber nicht finden, welches es sei. Lässt man Aldehyd längere Zeit auf Urochromlösung wirken, so erscheint neben dem Urobilinband A 5130—4910 noch ein zweites B 4720—4570. Fügt man dazu Chloroform, so giebt dies beide Bänder; wäscht man aber dann das Chloroform mit Wasser, so zeigt es nur noch Band B, das Waschwasser A; es haben sich also zwei trennbare Stoffe gebildet. Verdunstet man das Chloroform, löst den Rückstand in Alcohol, so zeigt dies B, daneben noch schwach ein Band 5700—5600. Mit Zinkchlorid und Ammoniak verschiebt sich B nach 4870—4760, und es tritt grüne Fluorescenz auf.

Kramm [60] zieht den Farbstoff aus Harn mit Phenol aus; es färbt sich braun, absorbiert vom Gelb-Grün an. Schüttelt man mit Aether und Wasser, so färbt sich das Wasser gelb, der Phenoläther röthlich; er enthält Urobilin und wahrscheinlich Hämatoporphyrin, während das Wasser das Urochrom aufgenommen hat und diffuse Absorption von Grün bis Violett zeigt.

Urochromogen nennt Eichholz [19] das Chromogen des Urobilins, von dem schon Jaffé gesprochen. Die Lösung in Alcohol zeige ein Band 501—487. Vergleiche Urobilin. Er unterscheidet davon pathologisches Urochromogen.

---

1) A. Riva, Sulla genesi dell' urobilina... Gazz. medic. di Torino **47**. *; Sull'origine del pigmento giallo fondamentale delle urine. Clinica medica di Parma 1896. *

2) P. Chiodera, Contributo allo studio della genesi del pigmento giallo fondamentale dell' urina. Archivio Ital. di clinica medica **35**. p. 505 (1896) *.

Uroerythrin. Der Name ist von Simon [123] eingeführt als Ersatz für die rosige Säure von Proust. Auch Heller [43] erwähnt ihn als ganz verschieden von seinem Urrhodin (= Indirubin), da er in Aether und Alcohol unlöslich sei. Dann nimmt Thudichum [123] den Namen auf; es sei wahrscheinlich ein Oxydationsproduct des Urochroms. Es muss sich aber um einen anderen Stoff handeln, als den Heller'schen, denn er giebt eine Zeichnung [135] des Spectrums für die Lösung in Alcohol; man sieht drei schwache Bänder bei etwa 628, 500, 480. — Auch Mac Munn spricht von Uroerythrin, welches in Alcohol ein Band von 540—486 zeige, das in der Mitte schwächer sei.

Die ausführlichste Untersuchung liefert Garrod [30]. Im rothen Harn sei wahrscheinlich der Farbstoff nicht frei; man sehe ein Band 589—543, welches von Uroerythrin bedingt sei, aber nicht dem freien Farbstoff angehöre. Die concentrirte Lösung des reinen Farbstoffs absorbirt von 552 an alles, die verdünnte zeigt ein Doppelband 546—520, 506—481 mit Schatten dazwischen, wie es Mac Munn beschreibt. Zoja gebe, — in einer mir nur im Auszug zugänglichen Abhandlung [148] — 550—525, 510—484. — Mit Schwefelsäure entsteht ein neuer Stoff, der sich mit Chloroform ausziehen lässt, dann ein Band 586—552 zeigt. Mit Salzsäure erhält man 608—517, mit Phosphorsäure zwei Bänder 557—524, 515—489, mit Schatten dazwischen. — Mit Alcalien ändert sich die Farbe durch Purpur und Blau in Grün; dabei sieht man zuerst ein Band 672—642,5; ist die Farbe purpurn, so habe man zwei Bänder, wie bei Indigo, wenn grün, so nur Absorption von 466 an. — Der Farbstoff fluorescirt nicht.[1])

In wie weit die hier als Uroerythrin beschriebenen Farbstoffe identisch oder verschieden sind, lässt sich wohl nicht entscheiden. Mester [82] hält es für einen Skatolfarbstoff; auch Porcher und Hervieux sind dieser Meinung [98].

Uroerythrinsäure. Der Name ist von Fordos in einer mir nicht zugänglichen Abhandlung eingeführt. Nach Maillard [74] ist es Indirubin.

Urofuscohämatin. Baumstark [4] scheidet aus dem Harn von Leprakranken zwei Farbstoffe ab, einen braunen, Urofuscohämatin und einen rothen, Urorubrohämatin. Nach der Zeichnung giebt die alcalische Lösung zwei Bänder, etwa 589—548, 513—475.

Uroglaucin. Heller [43] findet, der Harn enthalte einen gelben Farbstoff, der rubinroth und ultramarinblau werden könne. Letzteren nennt er Uroglaucin. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass dies Indigotin ist.

Urohämatin. Diesen Namen hat Harley [40] einem rothen Harnfarbstoff gegeben. Nach Lowson soll er im Harn von Menschen, die in den Tropen

1) Siehe zu Uroërythrin nach Zoja [148], Riva [102]. — Vielleicht ist der Farbstoff, welchen Fichtner [23] beschreibt, Uroërythrin.

leben, besonders reichlich sein.[1]) Nach Porcher und Hervieux [98] ist es Skatolroth. Mit dem gleichen Namen hat Mac Munn [66] einen Stoff bezeichnet, den er aber gleich darauf [68] in Urohämatoporphyrin umtaufte.

Urohämatoporphyrin (Urohtp). Mac Munn [66] fand im Harn eines Rheumatikers einen Farbstoff, der in Chloroform isolirt vier Bänder zeigte, verdünnt noch ein fünftes 507—484, welches dem Urobilinband entspricht. Aber Ammoniak lässt das Band nicht verschwinden, in wässriger Salzsäure oder Schwefelsäure erscheinen drei Bänder, — kurz der Farbstoff ist von Urobilin verschieden und wurde Urohämatin genannt. Aber schon in demselben Jahr nennt Mac Munn [68] ihn Urohtp, und meint, er sei identisch mit dem Hexahydrohämatoporphyrin von Nencki und Sieber. Er giebt hier an: in saurer alcoholischer Lösung 1. 595—587, 2. 576—566? 3. 557—5415, 4. 503—4825. Vielleicht ist aber hier Urobilin als Verunreinigung zugegen, welches das letzte Band bedingt. Wenn die alcoholische Lösung mit Natronlauge behandelt wird, erhält man die Bänder 1. 654—640, 2. 627—618, 3. 582—563, 4. 540—527, 5. 509—488. In absolutem Alcohol mit Schwefelsäure: 1. 5965—587, 2. —, 3. 5585—544, 4. 503—481.

In einer späteren Abhandlung giebt Mac Munn [69] Messungen, die genauer sein sollen. Im Harn sei das Urohtp neutral oder schwach alcalisch vorhanden, zeige dann: 620—608, 580—561, 542—530, 507—486; setzt man Säure zu, so erhält man zwei Bänder: 594—587.5, 556.5—542.

Le Nobel [92] erklärt sowohl Hexahydrohtp als Urohtp für Gemische mit einem urobilinartigen Körper. Den reinen Stoff, welcher 5 Absorptionsstreifen zeige, will er Isohämatoporphyrin nennen.

Es folgt dann die Hauptarbeit Mac Munn's [69] über diesen Stoff. Er beschreibt sein Auftreten in verschiedenen pathologischen Harnen, seine künstliche Darstellung aus Ht durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure oder mit Natriumamalgam. Le Nobel's Isohtp sei nicht sein Urohtp. Le Nobel's Urobilinoïdin sei das Chromogen von Urohtp, oder weiter reducirtes Urohtp. Für die spectralen Reactionen werden jetzt folgende Zahlen gegeben für Lösung in Alcohol:

Reine Lösung	Lösung + Ammoniak	Lösung + Amm. + $ZnCl_2$	Lösung + NaHO	Lösung + $ZnCl_2$
630—619	625—615	—	625—616	—
617.5—519	—	—	—	—
581—555	581—562	587—569	581—562	585—569
538—520	540—523	547—529	542—526	547—529
506—481	511—494	514—499	515.5—496	514—499

1) Siehe Udránzky [136].

Vergleicht man diese Zahlen mit den Angaben für alcalisches Htp, so sieht man keinen Unterschied, der über die auf diesem Gebiet üblichen Differenzen hinausginge.

So sprechen denn auch die meisten späteren Autoren einfach vom Vorkommen von Htp im kranken Harn. Salkowski [114] giebt in saurer Lösung Bänder, die nach den nicht recht genügenden Angaben reducirt liegen: 604—589, Schatten bei 580, 566—550; mit Ammoniak alcalisch gemacht: 629—614, 589—576, 560—546, 523—496. Auch Garrod [26] giebt zahlreiche Messungen für Htp aus pathologischem Harn; doch kommen Spuren meist auch bei Gesunden vor. Die saure Lösung zeigt drei Bänder: 597—587, Schatten 576—570, 557—541, wenn concentrirter, noch Schatten zwischen E und b. Die neutrale Lösung zeigt fünf Bänder: etwa 622—614, 608—597, 573—552, 540—519, 513—484. Die alcalische Lösung giebt vier Bänder, manchmal fünf, identisch mit Mac Munn's Urohtp: (654—643), 622—614, 601—573—558, 541—526, 511—491; mit Ammoniak und $ZnCl_2$ entstehen zwei Bänder: 586—570, 552—532.

Eichholz [19] reducirt Ht mit Zinn und Salzsäure, erhält erst, wie Hoppe-Seyler, einen urobilinartigen Körper mit Band bei F; an der Luft aber ändert sich die Lösung, es entstehen drei bis vier Bänder, die dem Urohtp entsprechen. Hammarsten [39] meint, es gebe verschiedene Sorten Htp im Harn. — Dann folgen drei weitere Arbeiten von Garrod [28—30] mit neuen Messungen; er constatirt wieder in alcalischer Lösung bald vier, bald fünf Bänder, findet Htp auch in gesundem Harn u. s. w.

Auch Deroide et Lecompt [16] geben Messungen des sauren und alcalischen Spectrums: 593—590, 556—542, 507—486 und 615—612, 580—561, 542—530, 507—486.

Endlich beschäftigt sich Nebelthau [83] mit dem Htp aus pathologischem Harn. Er giebt in saurer alcoholischer Lösung die obigen Zahlen von Garrod, in neutraler verdünnter Lösung: 1. 621—610, 2. ?, 3. 555—528, 4. 514—498. Nach Zusatz von 1 Tropfen ammoniacalischer Zinkacetatlösung: 590—572, 560—522. Uebrigens ist die Lage der Bänder sehr veränderlich mit Concentration und Alter der Lösungen, wofür Zahlenbeispiele gegeben werden. Daher seien die so verschiedenen Messungen nicht verwunderlich. Er erwähnt noch solche von Zoja (Archiv. Ital. di clin. med. 1893), die mir nicht zugänglich sind, und Saillet's Urospectrine.

Urokyanin, von Martin [79] eingeführt, zweifellos Indigotin.

Uroluteïn. Mac Munn [67] meint, im Harn komme ein Luteïn oder, wie man heute zu sagen pflegt, ein Carotin vor, welches zwei Bänder bei 547 und 486 habe. Vergl. Urobilin.

Uromelanin. Thudichum [129] führt den Namen für ein Spaltungsproduct des Urochroms ein, welches er später [130] genauer untersucht. Es sei leicht löslich in Salpeter- und Schwefelsäure, in Alcalien. Es ist nicht im

Harn vorhanden, sondern bildet sich durch langes Kochen mit Schwefelsäure. Später giebt er an, es sei $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$, die Farbe purpurroth.

Plósz [96] findet, dass wenn Harn mit Salzsäure gekocht werde, sich ihm ein Farbstoff durch Alcohol entziehen lasse, der wohl identisch mit Heller's Urrhodin, mit Thudichum's Uromelanin sei. Er nimmt letzteren Namen an. Danach würde es sich um Indirubin handeln. Merkwürdig bleibt nur, dass Plósz aus demselben Harn einen anderen rothen Farbstoff abscheidet, welchen er Urorubin nennt, und welcher nach der Beschreibung sicher Indirubin ist. Auch Udránszky [136] untersucht Uromelanin, es sei eine Huminsubstanz. Der Farbstoff von Plósz ist nach Porcher und Hervieux [98] unreines Skatolroth.

Urophaeïn ist von Heller [45] der normale Harnfarbstoff genannt. In concentrirter Schwefelsäure löse er sich mit brauner Farbe.

Uropittin. Der Name soll nach Thudichum [132] von Proust 1801 eingeführt worden sein. Thudichum findet es als Spaltungsproduct des Urochroms bei Erhitzen mit Säuren; es sei löslich in Weingeist und Chloroform, gebe ein Band bei F, das sich bei grösserer Concentration bis E ausdehnt. Eine Zeichnung enthält [135]. In einer anderen Arbeit [132] sagt Thudichum, es sei Urobilin, während dies an anderen Stellen Omicholin gleich gesetzt wird.

Urorosein. Nencki und Sieber [86] stellen aus dem Harn eines Diabetikers durch Salzsäure einen rothen Farbstoff her, dem dieser Name gegeben wird. Er ist löslich in Amylalcohol, zeigt ein Band zwischen D und E, mit Maximum bei 557. Später [87] geben sie für die Lage des Bandes 558—550 an. Rosin [109] sagt, der Farbstoff bilde sich am besten durch Salz- oder Schwefelsäure und dünne Chlorkalklösung. Er sei löslich in Alcohol, Wasser, verdünnten Säuren, bilde mit Alcalien farblose Salze. Er sei besonders reichlich im Rinderharn, aus welchem er krystallinisch hergestellt werden kann. Characteristisch für ihn ist ein ziemlich schmaler Absorptionsstreif bei etwa 558. — Nach Garrod und Hopkins [33] liegt das Band in concentrirter Lösung bei 570—540, in verdünnter 561—540, in Chloroform bei 582.5—552. — Nach Mester [82] ist es ein Skatolfarbstoff, ebenso nach Porcher und Hervieux [98].

Urorubin ist von Plósz [95, 96] in pathologischem Harn gefunden, in welchem das Absorptionsband von Indigotin fehlte. Es zeigt in Aether nur einen Streif von D bis F, kommt fast immer mit Indigotin zusammen vor. Rosin [108] und Maillard [74] erklären es wohl mit Recht für Indirubin, Mester [82] für einen Skatolfarbstoff.

Urorubrohämatin von Baumstark [4] aus dem Harn eines Leprakranken dargestellt. Nach der Zeichnung giebt die saure Lösung ein Band von etwa 660—552, welches zwei stärkere Theile: 593—589 und 582—558 zeigt. In alcalischer Lösung sind drei Bänder vorhanden: 597—566, am

stärksten von 584—578; 540—516, am stärksten 530—526; 496—440, am stärksten 482—464.

Urospectrine (Saillet). Scheinbar ganz ohne Kenntniss der früheren Litteratur führt Saillet [110] diesen Namen für Hämatoporphyrin des Harnes ein. Er sagt, in einer Lösung von Aether oder Alcohol, neutral oder angesäuert, sehe man 5 Bänder, deren Mitten bei 626, 600, 575, 535, 492 liegen. In alcalischer Lösung sehe man vier Bänder: 622, 570, 542, 500, in saurer Lösung drei Bänder: 595, 572, 550. — Alle diese Zahlen stimmen in den üblichen Grenzen für Htporphyrin. — Beim Kochen einer alcalischen Lösung bilde sich daraus „Hämochromogen ohne Eisen," welches in saurer und alcalischer Lösung zwei Bänder bei 563 und 527 zeige.

Uroxanthin. Heller [43] stellte aus Harn einen in Wasser und Alcohol löslichen gelben Farbstoff her, aus welchem durch Oxydation ein blauer und rother Farbstoff entstehe. Da die beiden letzteren zweifellos Indigotin und Indirubin sind, muss Uroxanthin unreine Indoxylschwefelsäure sein.

Urrhodin ist der rothe Farbstoff Heller's, also Indirubin, wie von fast allen angenommen wird. Dagegen äussern sich nur einige, namentlich Thudichum [131, 134]; er sei nicht isomer mit Indigoblau, entstehe durch Säuren aus einem farblosen Chromogen, welches er Urrhodinogen nennt, und welches in jedem Harn vorhanden sei. Auch Plósz [96] nimmt Urrhodin als einen von Indigo verschiedenen Stoff, den er Thudichum's Uromelanin gleich setzt. Als dritter wäre Mac Munn [67] zu nennen, der es ebenfalls von Indigo unterscheiden will.

Urrosacin ist 1853 von Robin und Verdeil in ihrem Werke: Traité de chimie anatomique et physiologique, Band 3, p. 396, genannt. Es ist nach Maillard Indirubin.

Ausser diesen benannten Stoffen sind noch eine ganze Anzahl unbenannter beschrieben worden, die noch erwähnt werden mögen:

Brandl und Pfeifer [11] finden im Harn von Personen, welche an Melanocarcinomen leiden, Rothfärbung durch Schwefelsäure. Amylalcohol zieht den Farbstoff aus, färbt sich lila oder verdünnt rosenroth mit blauer Fluorescenz. Das Spectrum zeigt zwei Bänder, deren Maxima bei 5861 und 5356 liegen; das zweite ist stärker. Nach Porscher und Hervieux [98] handelt es sich um unreines Skatolroth.

Fichtner [23] sieht, dass ein pathologischer Harn beim Stehen rosig wird. Er scheidet den Farbstoff mit Bleizucker aus; derselbe löst sich in schwefelsaurem Wasser oder in Alcohol blutroth, zeigt die Bänder 555—540, 515—485.

Garrod [27] scheidet aus Urin einen gelben Farbstoff aus, der nur Violett, Blau und Grün absorbirt, keine Bänder zeigt, mit Ammoniak und Zinkchlorid nicht fluorescirt.

Giacosa [35] erhält durch Salzsäure aus jedem Harn einen rosa gefärbten Stoff, der kein Absorptionsband zeigt, in Aether und Chloroform prachtvolle grüne Fluorescenz giebt, in Amylalcohol schwache. Nach Mester [82] und nach Porcher und Hervieux [98] soll es ein Skatolfarbstoff sein.

Hammarsten [39] beschreibt zwei Harnfarbstoffe, die Hämatoporphyrin und Le Nobel's Hexahydrohämatoporphyrin sehr ähnlich, aber davon verschieden sein sollen.

Johnson hat aus Urin einen Farbstoff hergestellt, der mit Creatinin isomer sein soll. Hartley [41] vergleicht die Absorption beider im Ultraviolett; sie beginnt bei Creatinin bei 266, bei dem Harnfarbstoff bei 257.

Leube [63] findet im pathologischen Harn einen violetten bis schwarzen Farbstoff, der sich in Alcohol, nicht in Säuren, löst, nicht Melanin sei. Er ist in Aether dunkelviolett, ohne Fluorescenz, ohne Absorptionsbänder, zeigt nur schwache diffuse Auslöschung des Spectrums von E bis G.

Rosenbach [106, 107] bemerkt, dass pathologischer Harn mit Salpetersäure gekocht burgunderfarbig werde. Es sei kein Absorptionsband sichtbar. Trotzem wird meist angenommen, dass es sich um Skatolroth handle.

Neusser [90] findet im pathologischen Harn einen Farbstoff, der das Spectrum des Oxyhämoglobins zeigt, aber ganz andere Reactionen giebt.

Salkowski [114] findet in drei fast schwarzen Harnen neben Hämatoporphyrin noch einen Farbstoff, der in Natronlösung Bänder etwa bei 584—582, 560—546, Absorption von 510 an zeigt.

Stokvis [126] erhält einen Farbstoff, der sich wie Htp verhält, aber andere Löslichkeitsverhältnisse zeigt.

Thormählen [128] erhält aus pathologischem Harn ein rosenrothes Sediment, welches mit Säure blau wird. Es sei kein Indigo.

Thiele [127] findet im Harn ein braunes Pigment, löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Wasser, welches keine Bänder zeigt.

DRITTER ABSCHNITT.

Die Gallenfarbstoffe.

81. Litteratur für Gallenfarbstoffe.

[1] A. Adamkiewicz, Farbenreactionen des Albumins. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. 9. p. 156—162 (1874).

[2] J. Berzelius, Ueber die Zusammensetzung der Galle. Liebig's Ann. 33. p. 139—179 (1840).

[3] L. Bier und L. Marchlewski, Absorption of ultra-violet rays by bilirubin, biliverdin, urobilin and proteïnochrom. Bull. internat. Acad. de Cracovie 1902. p. 230—232.

[4] B. Bizio, Untersuchung einer besonderen Galle und einer darin gefundenen neuen Substanz. Schweigger J. **37**. p. 110—131 (1825).

[5] Th. Bogomoloff, Ueber die Spectraleigenschaften der Gmelin'schen Reaction, der Galle, der Gallensäure, Chromogene und der Pettenkofer'schen Probe. Centrbl. f. medic. Wiss. **7**. p. 529—533 (1869).

[6] E. Brücke, Ueber Gallenfarbstoffe und ihre Auffindung. Wien. Ber. **35**. p. 13—17 (1859).

[7] St. Capranica, Le reazioni dei pigmenti biliari. Acc. dei Lincei, Transunti. (3) **6**. p. 16—17 (1881); Gazz. chim. Ital. **11**. p. 430—431 (1881).

[8] A. Dastre und N. Floresco, Contribution à l'étude de la bilirubine et de sa transformation en biliverdine. Arch. de physiol. norm. et path. (5) **9**. p. 475—486 (1897).

[9] A. Dastre und N. Floresco, Sur les pigments biliaires. Arch. de physiol. norm. et pathol. (5) **9**. p. 725—736 (1897).

[10] A. Dastre und N. Floresco, Origine dans la bile des pigments biliaires biliprasiniques jaune et vert. Arch. de physiol. norm. et pathol. (5) **9**. p. 737—745 (1897).

[11] L. Dor, Urobiline des gastéropodes. C. R. soc. biolog. **54**. p. 54—56 (1902).

[12] Ehrlich, Sulfodiazobenzol, ein Reagens auf Bilirubin. Centrbl. f. klin. Medic. **4**. p. 721—723 (1883).

[13] A. Eichholz, Urobilin and allied pigments. J. of. physiol. **14**. p. 326—339 (1893).

[14] Joh. Esoff, Ueber Urobilin im Harn. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **12**. p. 50—53 (1876).

[15] H. Fudakowski, Ueber die Anwendung der Spectralanalyse zur Diagnose der Gelbsucht. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **7**. p. 129—134 (1869).

[16] A. Gamgee, On the absorption of the extreme violet and ultra-violet rays of the solar spectrum by haemoglobin ... Proc. Roy. Soc. **59**. p. 276—279 (1896).

]17] A. E. Garrod and F. G. Hopkins, On urobilin. J. of physiol. **20**. p. 112—144 (1896).

[18] J. B. Haycraft und H. Scofield, Beitrag zur Farbenlehre der Galle. Zs. f. physiol. Chem. **14**. p. 173—181 (1890).

[19] J. A. Hein, Chemische Versuche über Gallensteine und Gallenfarbstoff. J. f. pract. Chem. **40**, p. 47—46 (1847).

[20] W. Heintz, Ueber den in Gallensteinen enthaltenen Farbstoff. Pogg. Ann. **84**. p. 106—118 (1851).

[21] A. Heynsius, Ueber Cholecyanin und Choletelin. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **10**. p. 246—250 (1875).

[22] A. Heynsius und J. F. F. Campbell, Die Oxydationsproducte der Gallenfarbstoffe und ihre Absorptionsstreifen. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **4**. p. 497—547 (1871).

[23] L. Hugounenq und Doyon, Recherches sur les pigments biliaires. Arch. de physiol. norm. et pathol. (5) **8**. 525—528 (1896).

[24] M. Jaffé, Ueber die Identität des Hämatoïdins und des Bilifulvins. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **23** p. 192—193 (1861).

[25] M. Jaffé, Beitrag zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **6**. p. 241—245 (1868); J. f. pract. Chem. **104**. p. 401—406 (1868).

[26] M. Jaffé, Untersuchungen über Gallenpigmente. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **1**. p. 262—273 (1868).

[27] M. Jaffé, Ueber die Fluorescenz des Harnfarbstoffs. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **7**. p. 177—178 (1869).

[28] M. Jaffé, Zur Lehre von den Eigenschaften und der Abstammung der Harnpigmente. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **47**. p. 405—427 (1869).

[29] M. Jaffé, Ueber das Vorkommen von Urobilin im Darminhalt. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **9**. p. 465—466 (1871).

[30] A. Jolles, Beiträge zur Kenntniss der Gallen und über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bilirubins in der menschlichen und thierischen Galle. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **57**. p. 1—57 (1894).

[31] A. Jolles, Ueber den Nachweis von Urobilin im Harne. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **61**. p. 623—637 (1895).

[32] A. Jolles, Ueber die Reaction des Bilirubins mit Jod und Chloroform. J. f. pract. Chem. **167**. p. 308—319 (1899).

[33] D. Koschlakoff und J. Bogomoloff, Unterschied zwischen der Pettenkofer'schen Gallensäure- und Eiweissreaction. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **6**. p. 529—531 (1868).

[34] C. Fr. W. Krukenberg, Zur Kenntniss der Genese der Gallenfarbstoffe und der Melanine. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **21**. p. 785—788 (1883).

[34a] C. Fr. W. Krukenberg, Zur Kenntniss der Serumfarbstoffe. Sitzber. d. Jenaischen Ges. f. Naturw. u. Medic. 1885 p. 52—68.

[35] C. Fr. W. Krukenberg, Grundzüge einer vergleichenden Physiologie der Farbstoffe und der Farben. Vergl. physiolog. Vorträge. Heidelberg bei Winter 1886. p. 85—184.

[36] W. Küster, Ueber ein Spaltungsproduct des Gallenfarbstoffs, die Biliverdinsäure. Ber. chem. Ges. **30**, II p. 1831—1835 (1897).

[37] W. Küster, Beiträge zur Kenntniss der Gallenfarbstoffe. Zs. f. physiol. Chem. **26**. p. 314—337 (1899).

[38] W. Küster, Beiträge zur Kenntniss der Gallenfarbstoffe. Ber. chem. Ges. **35**. p. 1268—1273 (1902).

[39] L. Liebermann, Ueber Choletelin und Hydrobilirubin. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **11**. 181—190 (1875).

[40] W. F. Loebisch und M. Fischler, Ueber einen neuen Farbstoff in der Rindergalle. Wien. Ber. **112**, IIb p. 159—173 (1903).

[41] C. A. Mac Munn, Researches into the colouring matter of human urine, with an account of the separation of urobilin. Proc. Roy. Soc. **30**. p. 250—252, **31**. p. 26—36 (1880).

[42] C. A. Mac Munn, Further researches into the colouring matters of human urine, with an account of their artificial production from bilirubin, and from haematin. Proc. Roy. Soc. **31**. p. 206—237 (1880).

[43] C. A. Mac Munn, Observations on the colouring matters of the so-called bile of invertebrates, on those of the bile of vertebrates, . . . Proc. Roy. Soc. **35**. p. 370—403 (1883).

[44] C. A. Mac Munn, Observations on some of the colouring matters of bile and urine, with especial reference to their origin; . . . . J. of physiol. **6**. p. 22—39 (1885).

[45] C. A. Mac Munn, On the origin of urohaematoporphyrin and of normal and pathological urobilin in the organism. J. of physiol. **10**. p. 71—121 (1889).

[46] R. L. Maly, Vorläufige Mittheilungen über die chemische Natur der Gallenfarbstoffe. Liebig's Ann. **132**. p. 127—131 (1864).

[47] R. L. Maly, Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. 1. Abhandl. Wien. Ber. **57**, II p. 95—108. J. f. pract. Chem. **104**. p. 28—41 (1868).

[48] R. L. Maly, Dasselbe, 2. Abhandl. Wien. Ber. **59**, II. p. 597—606 (1869).

[49] R. L. Maly, Künstliche Umwandlung von Bilirubin im Harnfarbstoff. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **9**. p. 849—851 (1871); Liebig's Ann. **161**. p. 368—370 (1872).

[50] R. L. Maly, Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. 3. Abh. Liebig's Ann. **163**. p. 77—95 (1872).

[51] R. L. Maly, Die vollständige Verschiedenheit von Choletelin und Urobilin. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **11**. p. 321—324 (1873).

[52] R. L. Maly, Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. 4. Abh. Liebig's Ann. **175**. p. 76—87 (1874); Wien. Ber. **70**. III. p. 72—82 (1875).

[53] R. L. Maly, Dasselbe, 5. Abhandl. Wien. Ber. **72**, II. p. 517—534 (1875); Liebig's Ann. **181**. p. 106—128 (1876).

[54] R. L. Maly, Abwehr in Angelegenheit des Hydrobilirubins (Urobilins). Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **20**. p. 331—337 (1879).

[55] O. Nasse, Die Eihüllen der Spitzmaus und des Igels. Müller Arch. f. Anat. u. Physiol. 1863. p. 730—738.

[56] M. Nencki und N. Sieber, Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Arch. f. exper. Pathol. **18**. p. 401—422 (1884).

[57] M. Nencki und J. Zaleski, Ueber die Reductionsproducte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und über die Constitution des Hämins und seiner Derivate. Ber. chem. Ges. **34**, I. p. 997—1010 (1901).

[58] C. le Nobel, Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Hämatin und das Vorkommen... Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **40**. p. 501—523 (1887).

[59] E. Pflüger, Fortgesetzte Untersuchungen über die Resorption der künstlich gefärbten Fette. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **85**. p. 1—58 (1901).

[60] Fr. Pröscher, Ueber Acetophenonazobilirubin. Zs. f. phys. Chem. **29**. p. 411—415 (1900).

[61] E. Ritter, Note préliminaire sur un nouveau pigment biliaire. Bull. soc. chim. (2) **13**. p. 212—213 (1870).

[62] S. Scherer, Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften des Gallenfarbstoffes. Liebig's Ann. **53**. p. 377—384 (1845).

[63] A. Simony, Ueber Bilifuscin. Wien. Ber. **73**, III. p. 181—185 (1876).

[64] G. Städeler, Ueber die Farbstoffe der Galle. Liebig's Ann. **132**. p. 323—354 (1864). Nach Vierteljahrsschr. naturf. Ges. Zürich. **8**. p. 241 (1863)*.

[65] B. J. Stokvis, Maandbl. vor Natuurwet. Amsterdam 1870 p. 10, 8872 p. 6*. Referat: Ber. chem. Ges. **5**. p. 583—585 (1872).

[66] B. J. Stokvis, Oxidation-product of bile pigment. J. chem. soc. **26**. p. 288 (1873), nach Neues Repert. d. Pharm. **21**. p. 732—737*.

[67] B. J. Stokvis, Die Identität des Choletelins und Urobilins. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **11**. p. 211—213 (1873).

[68] B. J. Stokvis, Die Uebereinstimmung des Urobilins mit einem Gallenfarbstoff-Oxydationsproducte. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **11**. p. 449—454 (1873).

[69] J. L. W. Thudichum, The physiological relations of the colouring matter of bile. Rep. Brit. Ass. 1860, Not & Abstr. p. 147—148.

[70] J. L. W. Thudichum, On the putrefaction of bile, and the analysis and theory of gallstones. J. chim. soc. **14**. p. 114—128 (1862).

[71] J. L. W. Thudichum, On the composition of gallstones. J. chem. soc. **16**. p. 34—42 (1863).

[72] J. L. W. Thudichum, Chemische Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. J. f. pract Chem. **104**. p. 193—222 (1868).

[73] J. L. W. Thudichum, Further researches on bilirubin and its compounds. J. chem. soc. **28**. p. 389—403 (1875).

[74] J. L. Thudichum, Ueber die Reactionen des Bilirubins mit Jod und Chloroform. J. f. pract. Chem. **161**. p. 314—324 (1896).

[75] J. L. W. Thudichum, Das sogen. Urobilin und die damit in Verbindung gesetzten physiologischen und pathologischen Hypothesen. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **150**. p. 586—588 (1897).

[76] J. L. W. Thudichum, Ueber das Urobilin. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **153**. p. 154—158 (1898).

[77] J. L. W. Thudichum, Einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biologischen Chemie. J. f. pract. Chem. **169**. p. 568—575 (1900).

[78] S. Valentiner, Zur Kenntnis der animalischen Pigmente. Günzburg Zs. f. klin. Medic. (2) **1**. p. 46—52 (1859).

[79] C. Vanlair und J. B. V. Masius, Ueber einen neuen Abkömmling des Gallenfarbstoffs im Darminhalt. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **9**. p. 369—371 (1871).

[80] K. Vierordt, Das Absorptionsspectrum des Hydrobilirubins. Zs. f. Biologie. **9**. p. 160—170 (1873).

[81] K. Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873 bei Laupp. 4⁰. 169 pp.

[82] K. Vierordt, Physiologische Spectralanalysen. Zs. f. Biologie. **10**. p. 21—58, 399—409 (1874), **11**. p. 187—197 (1875).

[83] K Vierordt, Die quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie. Tübingen 1876 bei Laupp. 4⁰. 125 pp.

[84] R. v. Zumbusch, Ueber das Bilifuscin. Zs. f. physiol. Chem. **31**. p. 446—459 (1900).

82. Den ersten nennenswerthen Versuch, die Farbstoffe der Galle zu erhalten und zu untersuchen, verdanken wir Berzelius [2]. Er macht einen

Auszug aus getrockneter Galle in Alcohol, fällt mit Chlorbaryum. Zum Filtrat wird Barytwasser gesetzt; dann entsteht ein Niederschlag, der schnell grün wird; später fällt ein anderer Stoff, der nicht grün wird, sondern braungelb bleibt. Ersterer wird Biliverdin, der zweite Bilifulvin genannt. Biliverdin hält Berzelius für identisch mit Chlorophyll; es ist in Aether gelöst roth, wird mit Schwefel- und Salzsäure grün, in Essigsäure roth; Salpetersäure zerstört mit Gelbfärbung.

Hein [19] findet in Gallensteinen auch Biliverdin und einen braunen Stoff, der Cholepyrrhin genannt wird, während Gmelin ihn als Biliphaïn bezeichnet hatte. Heintz [20] trennt die beiden, analysirt sie, und findet, dass Biliverdin durch Oxydation mit Salpetersäure aus Biliphaïn entstehe.

Ein erheblicher Fortschritt wurde gemacht, als Valentiner [78] und Brücke [6] fanden, dass man den grünen und braunen Farbstoff mit Chloroform trennen, letzteren krystallinisch erhalten könne.

Nach einer längeren Pause nimmt Städeler [64] die Untersuchung der Gallenfarbstoffe wieder auf. Aus Gallensteinen erhält er durch Chloroform erst zwei Farbstoffe, die er Bilifuscin und Bilirubin (= Biliphaïn) nennt, dann durch Ausziehen mit Alcohol grünes Biliprasin. Es bleibt dann unlösliches Bilihumin zurück. Bilirubin sei $C_{32}H_{18}N_2O_6$; es zeigt mit Salpetersäure die Gmelin'sche Reaction, färbt sich an der Luft grün, geht in Biliverdin über, welches $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$ sei.

In demselben Jahre beginnt auch Maly Forschungen, die sich durch viele Jahre fortsetzen. Er untersucht als erster die Absorption dieser Körper [47]. Biliphaïn in Chloroform absorbire nur Blau und Violett, in wässerigem Ammoniak Alles von D an; Biliverdin lasse nur den mittleren Theil des Spectrums durch. Die Existenz von Biliprasin bezweifelt er.

Jaffé [25] verfolgt die Gmelin'sche Reaction spectroscopisch. Dieselbe besteht bekanntlich darin, dass bei Zusatz von unreiner Salpetersäure, d. h. solcher, die salpetrige Säure enthält, zu Gallenfarbstoffen ein Farbenwechsel eintritt. Bilirubin z. B. wird erst grün, dann blau, dann roth, endlich gelblich. Jaffé sucht den Stoff, welcher die blaue Farbe giebt, abzuscheiden, dann ein höheres Oxydationsproduct. Er gelangt dabei zu dem Stoffe, den er später [28] Urobilin nennt, da er sich auch im Harn findet. Daran knüpft sich dann der Streit, der bei Urobilin näher beschrieben ist (p. 164). Koschlakoff und Bogomoloff [33] untersuchen spectroscopisch die Pettenkofer'sche Reaction für Gallensäuren (mit Zucker und Schwefelsäure), Bogomoloff [5] die Gmelin'sche Reaktion[1]).

1) Die spectroscopische Verfolgung dieser und anderer Reactionen ist noch vielfach ausgeführt. Siehe z. B.: M. Jaffé, J. f. pract. Chem. **104**. p. 101—106 (1868). — M. Jaffé, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **1**. p. 262—273 (1868). — H. Fudakowski, Centralbl. f. medic. Wiss. **7**. p. 129—134 (1869). — A. Heynsius und J. F. F. Campbell, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **4**. p. 497-547 (1871). — C. A. Mac Munn, Proc. Roy. Soc. **31**. p. 26—36 (1880). — St. Capranica, Acc. dei Lincei, Transunti (3) **6**. p. 16—17 (1881). — L. v. Udránszki, Zs. f. physiol. Chem. **12**. p. 355—395 (1888), **13**. p. 248—263 (1889). — J. Berry Haycraft

Thudichum (69 u. ff.) führt einige neue Namen ein: Cholerythrin für Bilirubin, Cholechlorin für Biliverdin. Eine alcoholische Lösung des letzteren mit Silberoxyd giebt Bilipurpin, bei längerer Wirkung entsteht Biliflavin. — Stokvis [65] nennt eins der Oxydationsproducte der Galle, welches auch in icterischem Harn vorkommt, Choleverdin, Heynsius und Campbell [22] dasselbe Bilicyanin. Vanlair und Masius [79] entdecken in wässerigem Auszug aus Fäces das Stercobilin; Maly [50] stellt durch Reduction von Bilirubin Hydrobilirubin dar. Durch viele Jahre hindurch zieht sich nun der Streit über die Beziehungen zwischen Urobilin, Choletelin, Stercobilin, Hydrobilirubin, über welchen bei Urobilin berichtet ist (p. 164). Da Urobilin, oder ein sehr ähnlicher Stoff, auch aus Blut dargestellt ist, zuerst durch Hoppe-Seyler, so werden auch die Beziehungen zwischen Blut und Galle vielfach erörtert.

Die Thätigkeit in den folgenden Jahrzehnten beschränkt sich im Wesentlichen darauf, die schon genannten Stoffe reiner darzustellen, zu analysiren, chemische Verbindungen zu erzeugen. Daneben werden auch neue Namen eingeführt. Ich will darauf nicht näher eingehen, sondern mich gleich zum alphabetischen Verzeichniss der Farbstoffe wenden.

82.

Bilicyanin. Der Name ist von Heynsius und Campbell [22] für das blaue Oxydationsproduct eingeführt, welches durch Salpetersäure aus Bilirubin entsteht. Nach der Zeichnung giebt die saure Lösung bei fortschreitender Oxydation zuerst ein Band 626—548, dann zwei 620—598, 577—558. Dazu kommt noch ein drittes etwa 515—484, welches zuletzt allein übrig bleibt und zu Urobilin gehört. Die beiden ersten Streifen würden also Bilicyanin characterisiren. In alcalischer Lösung erhält man für dieselben drei Oxydationsstufen: 1. 676—637, 602—586; 2. 663—632, 599—583. 522—500; 3. 525—500.

Stokvis [65] hatte vorher einen Stoff unter dem Namen Choleverdin beschrieben; Heynsius und Campbell sagen, er sei mit dem ihrigen identisch, was Stokvis [66, 68] bestätigt, nachdem er ihn inzwischen schon Cholecyanin genannt hatte.

Biliflavin entsteht nach Thudichum [72] bei längerer Einwirkung von Silberoxyd auf Biliverdin; es ist ein gelblich-brauner Körper, der sich in rundlichen krystallinischen Körnern ausscheidet, in Alcohol löslich, in Wasser wenig, in Aether gar nicht löslich.

---

und H. Scofield, Zs f. physiol. Chem. **14**. p. 173—181 (1890). — A. Adamkiewicz, Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **9**. p. 156—162 (1874). — F. G. Hopkins and G. W. Cole, Proc. Roy. Soc. **68**. p. 21—33 (1901). — S. L. Schenk, Anatom-physiol. Untersuchungen, Wien bei Braumüller 1872*; Maly Jahresber. **2**. p. 232 (1872). — C. Fr. W. Krukenberg, Chemische Untersuchungen zur wissensch. Medicin. 1. p. 74—116. Jena bei Fischer 1886. — Petri, Zs. f. physiol. Chem. **8**. p. 291—298 (1884).

Bilifulvin ist von Berzelius [2] als ein gelbbrauner Farbstoff der Galle bezeichnet worden. Es wird sich wohl um ein Gemisch gehandelt haben. Nach Jaffé [24] ist es identisch mit Virchow's Hämatoïdin, was aber viel bestritten wird.

Bilifuscin. Städeler [64] zieht diesen Stoff aus Gallensteinen mit Chloroform aus. — Mac Munn [43] sagt, die Lösungen absorbiren nur beide Enden des Spectrums, namentlich die kürzeren Wellen. Thudichum [74] erklärt ihn für den Hauptfarbstoff menschlicher Galle. Zumbusch [84], der das Spectrum alcoholischer Lösung wie Mac Munn beschreibt, findet, es sei $C_{64}H_{96}N_7O_{14}$, während Städeler $C_{32}H_{20}N_2O_8$ angegeben hat. Siehe auch Simony [63].

Bilihumin ist ebenfalls von Städeler [64] eingeführt für den in Chloroform und Alcohol unlöslichen Rest der Gallensteine. Nach Mac Munn [43] ist das Spectrum dem von Bilifuscin ähnlich.

Biliphaïn ist von Gmelin ein rothbrauner Gallenfarbstoff genannt worden, der vielfach seinen Namen gewechselt hat. Hein [19] nennt ihn Cholepyrrhin, Städeler Bilirubin, Thudichum [72] Cholerythrin; auch Cholephaïn ist er genannt worden. Siehe Bilirubin.

Biliprasin ist ein wenig definirter grüner Farbstoff, dessen Namen Städeler [64] einführt. Maly [47] bezweifelt seine Existenz. Thudichum [74] erklärt es für ein Gemisch. Dagegen sagt Mac Munn [43], in alcoholischer Lösung werden die kurzen Wellen von 540 an absorbirt, in Natronlauge sehe man ein schwaches Band zwischen D und E. Auch Fudakowski [15] bespricht die Spectralreactionen.

Später führen Dastre und Floresco denselben Namen für einen vermeintlich neuen Stoff ein, finden dann aber, dass es nur ein Zwischenproduct zwischen Bilirubin und Biliverdin ist [9, 10].

Bilipurpin hat Thudichum [72] einen Körper genannt, der beim Kochen von Bilirubin in alcoholischer Lösung mit Silberoxyd entsteht.

Bilipurpurin ist ein Farbstoff, welchen Loebisch und Fischler [40] vor Kurzem in Rindergalle gefunden haben. Löslich in Chloroform, unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, kaltem Alcohol. Nach der kleinen Zeichnung hat die Lösung folgendes Spectrum: Absorption bis 656, schwächer bis 620. Bänder bei 589, 564, 526—518. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Stoff grasgrün, wird dann blaugrau, fluorescirt purpurroth. Dabei ist das dritte Band verschwunden, die beiden andern nach Roth verschoben, das erste schmaler, das zweite breiter geworden. Frische Galle enthält kein Bilipurpurin; dies entwickelt sich erst bei längerem Stehen, wenn man durch Zusatz von Thymol das Faulen verhindert. — Einen ähnlichen Stoff hat Pflüger [59] als Biliruboïdin beschrieben.

Nach Marchlewski[1]) ist Bilipurpurin identisch mit Chole-

---

1) L. Marchlewski, Die Identität des Cholehämatins, Bilipurpurins und Phylloerythrins. Zs. f. physiol. Chem. **43**. p. 464—468 (1904); ibid. **45**. p. 466—467 (1905).

hämatin und mit Phylloerythrin. Vergleiche Phylloerythrin im nächsten Kapitel.

Bilirubin ist synonym mit Cholephaïn, Cholepyrrhin, Cholerythrin, Cholecyanin, Biliphaïn. Dieser Name ist von Städeler [64] eingeführt. Der Stoff scheint zuerst rein durch Valentiner [78] und Brücke [6] dargestellt zu sein, die ihn mit Chloroform ausziehen und krystallisirt erhalten. Städeler giebt dafür die Formel $C_{32}H_{18}N_2O_6$, ebenso Maly [47], Küster $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Wie schon Heintz [20] fand, oxydirt er sich an der Luft zu Biliverdin, ebenso wirken Säuren, die Haloide u. s. w., wie ausserordentlich häufig nachgewiesen. Capranica [7] giebt an, dasselbe trete auch ohne Sauerstoff, im zugeschmolzenen Rohr, durch Wirkung des Lichtes ein (?). — Bilirubin erzeugt in Alcohol und Chloroform keine Absorptionsstreifen, was ebenfalls sehr häufig angegeben ist (z. B. 47, 42, 43, 11, 32), sondern schwächt nur die kürzeren Wellenlängen, hat aber nach Gamgee [16] und nach Bier und Marchlewski [3] kein Band am Ende des Violett, wie die Blutfarbstoffe. — Thudichum behauptet [72], Biliphaïn und Bilirubin seien verschiedene Körper, wenn auch von gleicher chemischer Zusammensetzung; er giebt auch andere Zusammensetzung an [74].

Dastre und Floresco [8] sagen, in der Galle sei Bilirubin als alcalisches Bilirubinat vorhanden.

Von Maly [48] ist Tribrombilirubin dargestellt; das Spectrum der blauen Verbindung ist von Vierordt [83] untersucht, danach sieht man in Essigsäure-haltigem Alcohol: 740—640, 609—573, 501—486, in reinem Alcohol: 729—673, 609—536. Daneben hat Maly noch eine rothe Bromverbindung hergestellt, die nur ein Band zeigt: 586—566, in dickerer Schicht: 592—527.

Thudichum [73] will ein Monobrom- und ein Dibrom-Bilirubin erhalten haben und giebt Spectralzeichnungen, nach welchen ich etwa Folgendes ablese: Monobrombilirubin absorbirt in dicker Schicht die langen Wellen bis 480, in dünner Schicht sieht man ein Band 620—500. Bei Zusatz von Baryumhydrat und Salzsäure sind zwei Bänder vorhanden: 610—530, 480—475 (schwach). — Das Sulfat von Dibrombilirubin mit Alcohol hat ein Band 589—513; fügt man dazu Hyposulfit und Salzsäure, so ist nur ein schwaches Band auf F sichtbar.

Ehrlich [12] bemerkt, dass Bilirubin mit Sulfodiazobenzol einen Farbstoff bilde. Derselbe ist von Pröscher [60] als Azobilirubin erkannt. Die neutrale Lösung ist roth, die alcalische grün, die ammoniacalische violettroth, die schwefelsaure und salzsaure blau. Die Spectra sind von Formánek gemessen: In Aethylalcohol: unscharfes Band bei 5249. Mit wenig Salzsäure Band 5614—5258; mit mehr Säure erscheint ein zweites Band 5948—5647; in dickerer Schicht ist noch Absorption bis 6421 vorhanden. Ammoniak hat keinen Einfluss. — In Amylalcohol: 5285; mit

Salzsäure 6002—5665, wozu in dickerer Schicht noch ein Band bei 6490 kommt. Mit Kalilauge tritt ein Band 6500 auf.

Bilirnboidin. Pflüger [59] findet in Galle einen durch Schütteln mit Aether ausziehbaren rosenrothen Farbstoff, welcher drei Bänder zeigt: einen im Gelb, einen im Gelbgrün, den stärksten im Blaugrün. Bisweilen sei auch noch ein Streif im Roth sichtbar. Beim Schütteln mit Kalilauge wird die Lösung gelb, zeigt nur ein Band im Gelbgrün.

Biliverdin. Der Name ist von Berzelius [2] eingeführt, welcher den Körper für identisch mit Chlorophyll hielt. Heintz [20] fand, dass er ein Oxydationsproduct des Biliphaïns (Bilirubins) sei, welches sich durch den Sauerstoff der Luft, oder durch Einwirkung von Salpetersäure bilde. Er machte die erste Analyse. — Städeler [64] erhielt es ebenso durch Oxydation an Luft, gab eine abweichende Analyse. Thudichum will es Cholochlorin nennen, giebt auch eine falsche Analyse. Erst Maly [47] erhält das richtige, später durch Küster [37] bestätigte Resultat, dass es $C_{16}H_{18}N_2O_4$ sei.

Biliverdin ist löslich in heissem Alcohol, in Salzsäure, unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform. Die Lösungen zeigen keine Absorptionsstreifen, sondern schwächen nur beide Enden des Spectrums [47, 43, 44]. Nur Jolles [32] giebt an, eine saure Lösung zeige ein schwaches Band bei D und ein stärkeres zwischen 500 und 486; er scheint einen unreinen Stoff gehabt zu haben (Urobilin?). Nach Dastre und Floresco [8] ist in allen alcalischen Lösungen ein alcalisches Biliverdinat vorhanden. — Nach Mac Munn [44] wäre noch ein Unterschied vorhanden zwischen dem aus Galle direct abgeschiedenen Biliverdin und dem durch Oxydation von Bilirubin gewonnenen: ersteres soll in Chloroform löslich sein, letzteres nicht.

Biliverdinsäure, $C_8H_9NO_4$ ist von Küster [36] dargestellt.

Cholochlorin ist ein von Thudichum [72] statt Biliverdin benutzter Name.

Cholochrom nennt derselbe den Hauptfarbstoff der Galle [69].

Cholecyanin siehe Bilicyanin.

Cholehämatin ist nur von Mac Munn [44] besprochen; es soll in Ochsengalle vorkommen. Ist es vorhanden, so zeigt die Galle Bänder bei 649, 613—585, 5775—5615, 537—5215 (?). Setzt man absoluten Alcohol und ein paar Tropfen Essigsäure zu, filtrirt, schüttelt mit Chloroform, filtrirt, so erhält man eine bronzefarbige Lösung, welche zeigt: 654—636, 607—5805, 572—560, 536—516. Löst man den aus der Chloroformlösung abfiltrirten Rest in Aether, so entsteht eine grüne Lösung mit den Bändern: 654—636, 600—579, 5675—556, 531—513. Dieser Farbstoff ist auch in Schwefelkohlenstoff löslich, zeigt dann 660—640, 607—5835, 574—5625, 537—519. Setzt man zu dem in Chloroform gelösten Farbstoff wenig Salpetersäure, so erscheinen die Bänder: 5965—5835, 572—556, 501—481 (?); wird mehr Säure zugefügt, so sieht man: 623—613, 607—600, 5775—553, 503—4825. Wird aber verdünnt und mit Natriumamalgam behandelt, so entstehen die

Bänder: 609—600, 582—5485, 505—4845. Wird dieser neue Farbstoff mit Chloroform ausgezogen, das Chloroform verdampft, der Rückstand in Alcohol gelöst, so zeigt er das Spectrum von saurem Hämatoporphyrin 611—600, 582—5485 (dunkelster Theil 569—551), 505—4845. Wird dazu Ammoniak gefügt, so sieht man: 646—6425, 628—619, 582—5645, 551—531, 5175—4945. Diesen Farbstoff nennt Mac Munn Cholehämatin, da er wahrscheinlich ein Hämatinderivat sei.

Nach Marchlewski[1] ist Cholehämatin ein Chlorophyllderivat, identisch mit Bilipurpurin und mit Phylloerythrin. Siehe unter letzterem Namen im nächsten Kapitel.

Cholephaïn, siehe Bilirubin.

Cholepyrrhin, siehe Biliphaïn, Bilirubin.

Cholerythrin, siehe Bilirubin.

Choletelin ist von Maly das Endproduct der Oxydation von Gallenfarbstoffen genannt worden. Es scheint zweifelhaft, in wie weit dieser Stoff rein dargestellt worden ist. In der älteren Litteratur findet man ihn meist mit Urobilin identificirt, sein Spectrum daher beschrieben als ein Band zwischen b und F zeigend. Der Streit über die Identität dieser beiden Stoffe, dazu des Hydrobilirubins und Stercobilins, ist bei Urobilin nachzulesen. Vierordt [82] hebt zuerst hervor, dass Choletelin kein Absorptionsband besitze, sondern wachsende Absorption mit abnehmender Wellenlänge, und dasselbe wiederholt Liebermann [39]. Trotzdem bezeichnet z. B. Mac Munn [42], wenn er die der Gmelin'schen Reaction entsprechende Einwirkung von Chlor auf Gallenfarbstoffe beschreibt, das Stadium als dem Cholotelin entsprechend, bei welchem nur das Band b—F sichtbar ist, während in Wahrheit das letzte Stadium, bei welchem die Lösung hellgelb ist und kein Band zeigt, so zu bezeichnen wäre. Der Streit über die Identität des Choletelins mit anderen Körpern scheint also zum grossen Theil davon herzurühren, dass verschiedene Dinge mit demselben Namen bezeichnet sind, und alle Angaben über Choletelin sind mit Vorsicht aufzunehmen, wenn man nicht sicher ist, was der Autor darunter versteht.

Choleverdin, siehe Bilicyanin.

Erythrogen ist von Bizio [4] eingeführt. Er fand eine purpurrothe Galle, aus der er grüne Krystalle, Erythrogen, erhielt. Bei 40 ^{0} verflüchtigen sie sich zu purpurfarbigem Dampf; sie lösen sich nicht in Wasser und Aether, aber in Alcohol, fetten Oelen und Säuren. Durch Ammoniak wird die Farbe purpurroth.

Hämatochlorin ist ein von Meckel (deutsche Klinik 1852 p. 466*) in der Placenta von Hunden und Katzen gefundener grüner Farbstoff, der ein Gallenfarbstoff sein soll. Nasse [55] findet ihn auch bei der Spitzmaus.

---

1) L. Marchlewski, Zs. f. physiol. Chem. **43.** p. 207—210, 464—468 (1904).

Hydrobilirubin ist von Maly [50] dargestellt durch Reduction von Bilirubin mit Natriumamalgam. Dabei wird die Bilirubinlösung entfärbt, ohne dass Wasserstoff frei wurde. Bei Säurezusatz entsteht dunkelgranatrothe Färbung, der Farbstoff schlägt sich nieder. Seine alcalische Lösung ist braun bis gelb, die saure granatroth bis rosa. Die Analyse giebt $C_{32}H_{40}N_4O_7$. — Die Lösung in verdünntem Alcohol zeigt ein Band zwischen b und F, Ammoniakzusatz lässt das Band verschwinden; Ammoniak + Zinksalz giebt das Band schärfer und etwas nach längeren Wellen verschoben, und grüne Fluorescenz. Maly meint, Hydrobilirubin sei identisch mit Jaffé's Urobilin, mit Urochrom von Thudichum, mit Stercobilin von Vanlair und Masius, nicht identisch mit Choletelin. — Der lange Streit über diese Identität ist bei Urobilin besprochen. Danach scheint nur die Identität mit Stercobilin allgemein anerkannt zu sein. — Eine wichtige Bemerkung macht Schmidt. Fügt man $HgCl_2$ statt $ZnCl_2$ zu, so wird durch das entstehende Quecksilbersalz die Lösung prachtvoll roth mit gelber Fluorescenz. Sie zeigt sauer den Streif zwischen b und F, alcalisch denselben, aber nach längeren Wellen gerückt. Siehe darüber bei Urobilin.

Für das Band von Hydrobilirubin giebt Vierordt [82] 501—486 an, Thudichum [73] nach einer Zeichnung etwa 546—480, Krukenberg [34a] 506—480. Die erste Zahl von Thudichum ist zweifellos ganz falsch.

Wesentlich abweichende Angaben macht Mac Munn [45]

Lösung in Alcohol	605— 573,	501—475	
Ebenso + Ammoniak	647— 630,	610—569	
Ebenso + Ammon. + $ZnCl_2$	647—6125,	599—566,	517—494
Ebenso + NaHO	644— 615,	599—562,	514—496
Ebenso + $ZnCl_2$	647— 615,	601—566,	514—496

Auch Le Nobel [58] und Hopkins und Garrod [17] sehen in alcalischer Lösung drei Bänder.

Hyocoerulin. Dieser Name ist von Thudichum eingeführt in mir nicht zugänglichen Schriften: 9th and 10th Report of the medical officer of the privy council, 1866 und 1867. Es scheint sich [73] um Bilicyanin zu handeln, aber hergestellt mittelst Oxydation des Bilirubins durch Chlor.

Hyoflavin ist ebenfalls von Thudichum [74] eingeführt. Es soll ein besonderer gelber Farbstoff sein, der nur in Steinen der Schweinegalle vorkommt.

Rubrobilin ist ein von Riva gefundener Stoff, in einer mir nicht zugänglichen Publication beschrieben. Garrod und Hopkins [17] meinen, es sei vielleicht modificirtes Urobilin aus Fäces.

Stercobilin ist von Vanlair und Masius [79] aus Fäces erhalten worden. Es wird characterisirt durch das Band von b bis F. Ueber den Streit, ob der Stoff mit Urobilin u. s. w. identisch sei, siehe bei Urobilin. Die Identität mit Hydrobilirubin wird in neuerer Zeit allgemein angenommen, vielfach auch die mit Urobilin. Nur Thudichum [75] bestreitet dies;

Stercobilin sei derselbe Stoff, den er viel früher Intestinoluteïn genannt habe. — Während die meisten nur das eine Band kennen, existieren auch andere Beschreibungen. Mac Munn [44] giebt an: in absolutem Alcohol: 506—4825; bei Zusatz von Natronlauge: 5215—505; mit $ZnCl_2$ grüne Fluorescenz und Band 5175—501. — In Aether sieht er ausser einem Chlorophyllband 519—501, 4925—470, 4585—445, wovon die beiden ersten vielleicht zu Luteïn gehören. — In Chloroform: zwei Chlorophyllbänder; mit Säure Band 507—4865. — In Wasser: Doppelband bei F, ähnlich in Aether: der schwache Theil desselben beginnt bei 519, der dunkle ist 503—4845; mit $ZnCl_2$ schwache grüne Fluorescenz, Band 5215—503; in Spiritus mit schwefliger Säure: 613—582 (= Indigotin), 507—462 mit dem dunkelsten Theil 501—475. — In einer späteren Abhandlung [45] macht Mac Munn folgende Angaben.

Lösung in Alcohol	6075—577	504—479		
Ebenso + Ammoniak	636—619	587—562	549—526	517—494
Ebenso + Ammoniak + $ZnCl_2$	656—622	583—569	555—532	514—496
Ebenso + Natronlauge	653—526	593—569	549—529	520—499
Ebenso + $ZnCl_2$	591—569	559—532	515,5—499	

Garrod und Hopkins [17] nennen den Körper Urobilin, sagen, er sei ganz identisch, ob er nun aus krankem oder gesundem Harn, aus Fäces oder aus Galle stamme; er zeigt in Alcohol mit etwas Salzsäure: 508—477, Schatten bis 455; in Alcohol mit Natronlauge: 520—499, Schatten bis 477; mit Ammoniak und $ZnCl_2$: 517—495, Schatten bis 477. Wenn zu einer mit Natron- oder Kalilauge alcalisch gemachten Lösung etwas Schwefel- oder Salzsäure gesetzt wird, so sieht man noch ein Band bei E: 535—522 und 508—455. Manchmal aber erhält man aus Fäces auch modificirtes Urobilin; dies zeigt in saurer alcoholischer Lösung: Band 517—508, Schatten 508—501, Band 501—477; mit Ammoniak 517—497, Schatten 497—477; mit Ammoniak und $ZnCl_2$: 519—497, Schatten 497—469.

Im Uebrigen vergleiche man Urobilin.

KAPITEL III.

THIERISCHE FARBSTOFFE.

83. Auf den vorigen Seiten sind die Pigmente besprochen, die sich in Blut, Harn, Galle des Menschen, sei es im normalen, sei es im pathologischen Zustande, finden, und deren Derivate.

Eine ausserordentliche Fülle anderer Farbstoffe findet sich bei Thieren, im Allgemeinen desto mehr, je niedriger ihre Organisation ist. Die biologischen Zwecke dieser Farbstoffe sind nicht immer klar; theils scheinen es respiratorische Pigmente zu sein, welche, wie das Hämoglobin der Wirbelthiere, die Aufnahme und Abgabe des Sauerstoffes vermitteln; theils scheinen es Reservestoffe, theils Excretionsstoffe zu sein. Andere dienen wohl zur Vertheidigung, wie der Sepiafarbstoff oder der der Aplysien, wieder andere wohl zur natürlichen Zuchtwahl. — Es ist natürlich weder meine Aufgabe, diesen Gesichtspunkt hier näher zu verfolgen, noch auch das Vorkommen der einzelnen Pigmente genauer zu erörtern; ich will ausschliesslich das spectrale Verhalten der einzelnen nun einmal vorhandenen Farbstoffe betrachten. Aus diesem Grunde bespreche ich auch hier gar nicht z. B. das Vorkommen von Hämoglobin bei Wirbellosen, oder die Frage, ob Chlorophyll bei Thieren vorkommt. Die zoologisch-biologischen Gesichtspunkte finden sich verhältnissmässig eingehend erörtert in dem Werke von Fürth: Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. Jena bei Fischer, 1903, 8°, 670 pp., während das Spectroscopische in ihm, wie in allen anderen mir bekannten Werken, recht stiefmütterlich behandelt ist.

Zum Theil mag das daran liegen, dass das Beobachtungsmaterial meist in wenig bequemer und auch wohl wenig zuverlässiger Form überliefert ist. Der bei weitem grösste Theil der Beobachtungen ist in Spectralzeichnungen niedergelegt, welche in Wellenlängen umgerechnet werden müssen, um sie vergleichbar und brauchbar zu machen. Nicht immer haben die Autoren genügende Daten beigefügt, so dass man das einwandfrei machen kann; nicht selten erweisen sich die Daten als sich widersprechend, und dann kann man nur rathen, welche von den Zahlen zu verwerfen und welche zu behalten sind. Bei allen solchen Umrechnungen kann man daher nie Garantie für die Richtigkeit übernehmen. Ich habe mich in allen Fällen bemüht, gewissenhaft das Richtige zu finden.

Betrachtet man das umfangreiche vorliegende Beobachtungsmaterial, so sieht man, dass nur sehr wenige Forscher dazu beigetragen haben. In erster Linie ist Krukenberg zu nennen, der freilich, namentlich bei seinen ersten Arbeiten, es oft an der genügenden Kritik hat fehlen lassen. Er hat eine Fülle von Namen für die Pigmente eingeführt, — etwa ein Viertel aller — und ist deshalb oft angegriffen worden, wie mir scheint nicht ganz mit Recht; denn wenn sich auch die Namen oft auf nicht einheitliche Stoffe beziehen, sondern auf Gemische, so ist es doch bequemer, eine ganze Reihe von Characteren mit einem Wort zusammenzufassen.

Nächst Krukenberg ist in erster Linie Mac Munn zu nennen, bei dem hervorzuheben ist, dass er seine Angaben in Wellenlängen macht; ferner Moseley und Lankester. Von den anderen Beobachtern finden sich im Allgemeinen nur Angaben über einzelne Thiere und Farbstoffe.

Ich lasse nun zunächst ein Verzeichniss der Litteratur folgen, die mir zugänglich gewesen ist. Leider habe ich nicht alle Arbeiten, die ich citiert gefunden habe, mir verschaffen können, aber ich denke doch, alles Wesentliche gelesen zu haben. — Auf das Litteraturverzeichniss folgt dann ein alphabetisches Verzeichniss der benannten Farbstoffe mit ihren spectroscopischen Characteren, dann ein Verzeichniss nicht benannter Pigmente.

84. Litteratur zu Thierfarbstoffen.

[1] V. Aducco, La sostanza colorante rossa dell' Eustrongylus gigas. Accad. Lincei, Rendic. (4) **4**,2 p. 187—194, 213—220 (1888).

[1a] V. Arichowski, Ueber das Zoopurpurin, ein neues Pigment der Protozoa (Blepharisma lateritium Ehrenb.). Arch. f. Protistenkde. **6**. p. 227—229 (1905).

[2] A. Babés, Note sur quelques matières colorantes et aromatiques produites par le bacille pyocyanique. C. R. soc. biolog. (9) **1**. p. 438-440 (1889).

[3] M. Baer, Ueber Bau und Farben der Flügelschuppen bei Tagfaltern. Zs. f. wiss. Zool. **65**. p. 50—64 (1899).

[4] F. E. Beddard, Note upon the green cells in the in tegument of Aeolosoma tenebrarum. Proc. zool. soc. London **5**. p. 51—56 (1889).

[5] C. Beitler, Ueber das Chloroproteïnochrom. Ber. chem. Ges. **31,2**. p. 1604—1610 (1898).

[6] F. Jeffrey Bell, Studies in the Holothuroïdea. V. Further notes on the cottonspinner. Proc. zool. soc. London 1884 p. 563—565.

[7] W. Bl. Bentram, The blood of Magelona. Qu. J. microsc. sc. (2) **39**. p. 1—17 (1897).

[8] J. Berdez und M. Nencki, Ueber die Farbstoffe der melanotischen Sarcome. Arch. f. experim. Pathol. **20**. p. 346—361 (1886).

[8a] P. Bert, Sur la physiologie de la seiche (Sepia officinalis). C. R. **65**. p. 300—303 (1867).

[9] R. Blanchard, Note sur la matière colorante bleue du Rhizostome de Cuvier C. R. soc. biolog. (7) **3**. p. 724—726 (1882); Zool. Anz. **6**. p. 67—69 (1883).

[10] R. Blanchard, Sur une matière colorante des Diaptomus, analogue à la carotine des végétaux. C. R. **110**. p. 292—294 (1890).

[11] An. Bogdanow, Note sur le pigment rouge des plumes du Calurus auriceps. C. R. **45**. p. 688—690 (1857).

[12] An. Bogdanow, Études sur les causes de la coloration des oiseaux. C. R. **46**. p. 780—781 (1858).

[13] An. Bogdanow, Die Farbstoffe in den Federn. Cabanis J. f. Ornithologie. **6**. p. 311—312 (1858)* nach Krukenberg (96).

[14] An. Bogdanow, Note sur le pigment des Touracos (Musophaga). C. R. **54**. p. 660—663 (1862).

[15] K. Brandt, Ueber das Zusammenleben von Algen und Thieren. Biolog. Centrbl. **1**. p. 524—527 (1881); Sitzber. d. Ges. d. naturforsch. Freunde zu Berlin 1881 p. 140—146.

[16] A. Briot, Sur la sécrétion rouge des Aplysies. C. R. soc. biolog. **56**. p. 899—901 (1904).

[17] Ch. Camichel et Mandoul, Des colorations bleue et vertes de la peau des vertébrés. C. R. **133**. p. 826—828 (1901).

[18] St. Capranica, Studî chimico-fisiologici sulle materie coloranti della retina. Accad. Lincei, Atti (3) **1**, 2 p. 639—648 (1877); Dubois Arch. f. Physiol. 1877 p. 283—295.

[19] G. Catalano, Sull' anilina naturale. G. di chimica e di farmacia. Napoli. **1** Nr. 8 (nach de Negri (170)*.

[20] J. Chatin, Du siège de la coloration chez les huîtres vertes. C. R. **116**. p. 264—267 (1893).

[21] A. H. Church, Researches on Turacin, an animal pigment containing copper. Proc. Roy. Soc. **17**. p. 436; Phil. Trans. **159**, II p. 627—636 (1869).

[22] A. H. Church, Id. Part II. Proc. Roy, Soc. **51**. p. 399—400; Phil. Trans. **183** A. p. 511—530 (1892).

[23] A. H. Church, Turacin, a remarkable animal pigment containing copper. Chem. News **68**. p. 32—34 (1893).

[23a] J. Colasanti, Das blaue Pigment der Hydromedusen. Moleschott, Untersuchungen z. Naturlehre **13**. p. 470—490 (1882).

[24] J. Colasanti, Ann. di chim. e di farmac. (4) **5**. p. 110—111 *; Maly Jahresber. **17**. p. 326—327 (1887).

[25] Copeman, J. of physiol. **11**. Proc. p. 22 (1890).

[26] F. H. Perry Coste, On insect colours. Nat. **45**. p. 513—517, 541—543 (1892). Auch Entomologist, April 1890, Septemb. 1891.*

[27] J. Cotte, Sur la nature des lipochromes. C. R. soc. biolog. **55**. p. 812—813 (1903).

[28] L. Cuénot, Le sang et la glande lymphatique des Aplysies. C. R. **110**. p. 724—725 (1890).

[29] A. Dastre, La chlorophylle du foie chez les mollusques. J. de physiol. et de pathol. **1**. p. 111—120 (1899).

[30] A. Dastre et N. Floresco, Pigments hépatiques chez les vertébrés. C. R. **126**. p. 1221—1223 (1898).

[31] A. Dastre et N. Floresco, Le foie, organe pigmentaire, chez les invertébrés. C. R. **127**. p. 932—935 (1898).

[32] A. Dastre et N. Floresco, Contributions à l'étude des chlorophylles animales. Chlorophylle du foie des invertébrés. C. R. **128**. p. 398—400 (1899).

[33] A. Dastre et N. Floresco, Recherches sur les matières colorantes du foie et de la bile. Paris 1899 bei Steinheil, 225 pp*.

[34] Ch. Dhéré, Action de la chaleur et de l'alcool sur l'hémocyanine. C. R. soc. biolog. **55**. p. 1012—1014 (1903).

[35] R. Dubois, Sur les propriétés des principes colorantes naturels de la soie jaune et sur leur analogie avec celles de la carotine végétale. C. R. **111**. p. 482—483 (1890).

[36] R. Dubois, Sur la physiologie comparée de l'organe purpurigénique du Murex trunculus et du Murex Brandaris. C. R. soc. biolog. **54**. p. 657—658 (1902).

[37] R. Dubois, Sur la formation de la pourpre de Purpura lapillus. C. R. **136**. p. 117—118 (1903).

[37b] Th. W. Engelmann, Bacterium photometricum. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **30**. p. 95—124 (1883).

[37c] Th. W. Engelmann, Ueber Bacteriopurpurin und seine physiologische Bedeutung. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **42**. p. 183—188 (1888).

[37a] P. Ernst, Ueber einen neuen Bacillus des blauen Eiters (Bac. pyocyaneus β), eine Spielart des Bac. pyocyaneus der Autoren. Zs. f. Hygiene **2**. p. 369—381 (1887).

[38] P. Fauvel, Sur le pigment des Arénicoles. C. R. **129**. p. 1273—1275 (1899).

[39] Ad. Focillon, Sur les couleurs du test des crustacés. C. R. **33**. p. 384—385 (1851).

[40] M. J. Fordos, Recherches sur la matière colorante des suppurations bleues: pyocyanine. C. R. **51**. p. 215—217 (1860).

[41] M. J. Fordos, Recherches sur les matières colorantes des suppurations bleues; pyocyanine et pyoxanthose. C. R. **56**. p. 1128—1131 (1863).

[42] G. Francis, Spectrum of fish-pigment. Nat. **13**. p. 167 (1875).

[43] L. Fredericq, Sur l'hémocyanine, substance nouvelle du sang de la poulpe (Octopus vulgaris) C. R. **87**. p. 996—998 (1878).

[44] L. Fredericq, Sur l'organisation et la physiologie du poulpe. Bull. Acad. Belg. (2) **46**. p. 710—765 (1878).

[45] L. Fredericq, Note sur le sang du homard. Bull. Acad. Belg. (2) **47**. p. 409—413 (1879).

[46] O. v Fürth und H. Schneider, Ueber thierische Tyrosinasen und ihre Beziehung zur Pigmentbildung. Zs. f. ges. Biochemie **1**. p. 229—242 (1901).

[47] O. v. Fürth, Vergleichende chemische Physiologie der niederen Thiere. Jena bei Fischer 1903. 8°, 670 pp.

[48] A. Fumouze, Sur l'Huechys sanguinea (Cicada sanguinolenta d'Olivier) C. R. **106**. p. 759—762 (1888).

[49] A. Gamgee, On the relation of turacin and turacoporphyrin to the colouring matter of the blood. Proc. Roy. Soc. **59**. p. 339—342 (1896).

[50] Cl. Gautier et J. Villard, Recherches sur le pigment vert jaune du tégument des Aplysies. C. R. soc. biolog. **56**. p. 1037—1039 (1904).

[51] P. Geddes, On the nature and functions of the „Yellow cells" of radiolarians and coelenterates. Proc. Roy. Soc. Edinb. **11**. p. 377—396 (1882).

[52] Fr. A. Genth, Ueber die Aschenbestandtheile des Blutes von Limulus cyclops, Fabricius. Liebig's Ann. **81**. p. 68—73 (1852).

[53] C. Gessard, Sur les colorations bleue et verte des linges à pensements. C. R. **94**. p. 536—538 (1882).

[54] C. Gessard, Sur les fonctions chromogènes du bacille pyocyanique. C. R. **110**. p. 418—420 (1890).

[55] C. Gessard, Sur une propriété nouvelle du bacille pyocyanique. C. R. soc. biolog. (10) **5**. p. 1033—1035 (1898).

[56] F. Goebel, Zoochemische Untersuchungen. Schweigger J. **39**. p. 426—440 (1823).

[57] A. B. Griffiths, Sur la composition de la Pinnaglobine, une nouvelle globuline. C. R. **114**. p. 840—842 (1892).

[58] A. B. Griffiths, Sur la composition de la chlorocruorine. C. R. **114**. p. 1277—1278 (1892).

[59] A. B. Griffiths, Sur l'echinochrome, un pigment respiratoire. C. R. **115**. p. 419—420 (1892).

[60] A. B. Griffiths, Sur une globuline respiratoire contenue dans le sang des Chitons. C. R. **115**. p. 474—475 (1892).

[61] A. B. Griffiths, L'hermérytrine: pigment respiratoire contenu dans le sang de certains vers. C. R. **115**. p. 669—670 (1892).

[62] A. B. Griffiths, Sur la γ-achroglobine, nouvelle globuline respiratoire. C. R. **115**. p. 738—739 (1892).

[63] A. B. Griffiths, Recherches sur les couleurs de quelques insectes. C. R. **115**. p. 958—959 (1892).

[64] A. B. Griffiths, Sur la δ-achroglobine, globuline respiratoire contenue dans le sang de quelques mollusques. C. R. **116**. p. 1206—1207 (1893).

[65] A. B. Griffiths, Sur la composition du pigment rouge du Diemyctilus viridescens, Rafinesque. C. R. **119**. p. 912—913 (1894).

[66] A. B. Griffiths, Sur un pigment brun dans les élytres de Curculio cupreus. C. R. **120**. p. 1064—1065 (1895).

[67] A. B. Griffiths, Le Coléoptérine, un pigment rouge dans les élytres de quelques coléoptères. C. R. **124**. p. 1460—1461 (1897).

[68] A. B. Griffiths, Sur la composition de l'aeolosomine. C. R. **127**. p. 448—449 (1898).

[69] A. B. Griffiths, Sur la matière colorante d'Echinus esculentus. C. R. **131**. p. 421—422 (1900).

[70] A. B. Griffiths et C. Platt, Sur la composition de la pélagéine. C. R. **121**. p. 451—452 (1895).

[71] A. B. Griffiths et F. W. Warren, La composition du pigment orange d'uraster rubens. Bull. soc. chim. de Paris. (3) **23**. p. 874—875 (1900).

[72] V. Häcker, Ueber die Farben der Vogelfedern. Arch. f. mikrosc. Anat. **35**. p. 68—87 (1890).

[73] V. Häcker u. G. Meyer, Die blaue Farbe der Vogelfedern. Zool. Jahrb. **15**, 2. p. 267—294 (1902).

[74] W. D. Halliburton, On the blood of decapod crustacea. J. of physiol. **6**. p. 300—335 (1885).

[75] E. Harless, Ueber das blaue Blut einiger wirbelloser Thiere und dessen Kupfergehalt. Müller Arch. f. Anat. u. Physiol. 1847. p. 148—156.

[76] F. Heim, Sur les pigments tégumentaires de l'Astropecten aurantiacus. C. R. soc. biolog. (9) **3**. p. 836—839 (1891).

[77] F. Heim, Sur la matière colorante bleue du sang des crustacés. C. R. **114**. p. 771—774 (1892).

[78] R. Heise, Zur Kenntnis der Kermesbeeren- und Kermeschildlaus-Farbstoffe. Arbeiten aus d. kais. Gesundheitsamte. **11**. p. 513—523 (1895).

[79] A. Hénocque, Spectroscopie biologique, II. Spectroscopie des organes, des tissus et des humeurs. — Id. III. Spectroscopie de l'urine et des pigments. Paris bei Masson, ohne Jahr.

[80] M. Henze, Zur Kenntniss des Hämocyanins. Zs. f. physiol. Chem. **33**. p. 370—384 (1901).

[81] W. T. Herdmann, Note on a new Britisch Echiuroid Gephyrean with remarks on the genera Thalassema and Hamingia. Qu. J. microsc. sc. (2) **40**. p. 367—384 (1898).

[82] W. R. Hodgkinson and H. C. Sorby, Pigmentum nigrum, the black colouring matter contained in hair and feathers. J. chem. soc. **31**. p. 427 (1877).

[83] F. Gowland Hopkins, Note on a yellow pigment in butterflies. Proc. chem. soc. 1889. p. 117—118.

[84] F. Gowland Hopkins, Pigment in yellow butterflies. Nat. **45**. p. 195—198 (1891).

[85] F. Gowland Hopkins, Pigments of lepidoptera. Nat. **45**. p. 581 (1892).

[86] F. Gowland Hopkins, The pigments of the Pieridae. Phil. Trans. **186**. p. 661—682 (1894).

[87] F. Jolyet et P. Regnard, Recherches physiologiques sur la respiration des animaux aquatiques. Arch. de physiol. (2) **4**. p. 584—633 (1877).

[88] S. Jourdain, Sur les causes de la viridité des huîtres. C. R. **116**. p. 408—409 (1893).

[89] R. Kobert, Ueber Hämocyanin nebst einigen Notizen über Hämerythrin. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. **98**. p. 411—433 (1903).

[90] A. König und E. Köttgen, Ueber den menschlichen Sehpurpur und seine Bedeutung für das Sehen. Ber. Berl. Acad. 1894. p. 577—598.

[91] E. Köttgen und G. Abelsdorff, Die Arten des Sehpurpurs in dem Wirbelthierreiche. Ber. Berlin. Acad. 1895. p. 921—926.

[92] C. Fr. W. Krukenberg, Vergleichend-physiologische Studien. Bd. 1. Heidelberg bei C. Winter. 1881. Darin:

[93] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber thierische Farbstoffe und deren physiologische Bedeutung. 2. Abtheil. p. 65—77 (1880).

[94] C. Fr. W. Krukenberg, Vergleichend-physiologische Beiträge zur Kenntniss der Respirationsvorgänge bei wirbellosen Thieren. 3. Abtheil. p. 66—123 (1880).

[95] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber das Verhältniss der Leberpigmente zu den Blutfarbstoffen bei den Wirbellosen. 3. Abtheil. p. 181—191 (1880).

[96] C. Fr. W. Krukenberg, Beiträge zur Anatomie und Physiologie des Luvarus imperialis. 4. Abtheil. p. 29—64 (1881).

[97] C. Fr. W. Krukenberg, Das Antheagrün. 5. Abtheil. p. 38—42 (1881).

[98] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber einen blauen Farbstoff, welcher sich auf feucht gehaltenem Febrin bildete. 5. Abtheil. p. 43—47 (1881).

[99] C. Fr. W. Krukenberg, Die Farbstoffe der Federn. 5. Abtheil. p. 72—99 (1881).

[100] C. Fr. W. Krukenberg, Vergleichend-physiologische Studien. Bd. II. Heidelberg bei Winter 1882—1887. Darin:

[101] C. Fr. W. Krukenberg, Zur vergleichenden Physiologie der Lymphe, der Hydro- und Hämolymphe. 1. Abtheil. p. 87—142 (1882).

[102] C. Fr. W. Krukenberg, Die Farbstoffe der Federn. 1. Abtheil. p. 151—171 (1882).

[102a] C. Fr. W. Krukenberg, Notizen über den rothen Farbstoff des Ovariums und über ein eigenartiges Pigment in der Haut von Holothuria Poli. 1. Abtheil. p. 179—180 (1882).

[103] C. Fr. W. Krukenberg, Die Farbstoffe der Federn. 2. Abtheil. p. 1—42 (1882).

[104] C. Fr. W. Krukenberg, Die Hautfarbstoffe der Amphibien. 2. Abtheil. p. 43—49 (1882).

[105] C. Fr. W. Krukenberg, Die Farbstoffe in der Reptilienhaut. 2. Abtheil. p. 50—54 (1882).

[106] C. Fr. W. Krukenberg, Die Pigmente der Fischhaut. 2. Abtheil. p. 55—58 (1882).

[107] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber das Helicorubin und die Leberpigmente von Helix pomatia. 2. Abtheil. p. 63—69 (1882).

[108] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber das Bonelleïn und seine Derivate. 2. Abtheil. p. 70—80 (1882).

[109] C. Fr. W. Krukenberg, Das Gorgonidenroth und kritische Bemerkungen zu Merejkowski's angeblichen Entdeckungen des Zooneryhrins bei wirbellosen Thieren. 2. Abtheil. p. 92—93 (1882).

[110] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber die farbigen Zersetzungsproducte des Chlorochromins, des grünen Pigmentes in den Eiern von Siphonostoma Diplochaïtos Otto. 3. Abtheil. p. 6—21 (1882).

[111] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber Floridine. 3. Abtheil. p. 22—40 (1882).

[112] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber die melanotischen Verfärbungen der Uranidine. 3. Abtheil. p. 41—61 (1882).

[113] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber das Cyaneïn und das Asterocyanin. 3. Abtheil. p. 62—71 (1882).

[114] C. Fr. W. Krukenberg, Beiträge zur Kenntniss der Actinienfarbstoffe. 3. Abtheil. p. 72—87 (1882).

[115] C. Fr. W. Krukenberg, Ueber die Farbstoffe von Comatula mediterranea Lam. (Antedon rosaceus Frém.) 3. Abtheil. p. 88—91 (1882).

[116] C. Fr. W. Krukenberg, Zur Kenntniss der Verbreitung der Lipochrome im Thierreiche. 3. Abtheil. p. 92—107 (1882).

[117] C. Fr. W. Krukenberg, Die Lipochrome der Spongien. 3. Abtheil. p. 108—115 (1882).

[118] C. Fr. W. Krukenberg, Die Farbstoffe der Federn. 3. Abtheil. p. 128—137 (1882).

[119] O. Fr. W. Krukenberg, Die Pigmente der Fischhaut. 3. Abtheil. p. 138—143 (1887).

[120] C. Fr. W. Krukenberg, Die Farben der lebenden Korallen des rothen Meeres. 4. Abtheil. p. 172—186 (1887).

[121] C. Fr. W. Krukenberg, Die Farbstoffe der Vogeleierschalen. Verh. Physik. medic. Ges. Würzburg. (2) **17**. p. 108—127 (1882).

[121a] C. Fr. Krukenberg, Zur Kenntniss der Genese der Gallenfarbstoffe und der Melanine. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **21**. p. 785—788 (1883).

[122] C. Fr. W. Krukenberg, Grundzüge einer vergleichenden Physiologie der Farbstoffe und Farben. Vergl.-physiologische Vorträge. p. 85—184. Heidelberg bei Winter. 1886.

[123] C. Fr. W. Krukenberg und H. Wagner, Ueber Besonderheiten des chemischen Baues contractiler Gewebe. Zs. f. Biologie. **21**. p. 15—40 (1885).

[124] W. Kühne, Ueber die Farbstoffe der Vogelretina. Centrbl. f. d. medic. Wiss. **16**. p. 1—2 (1878).

[125] W. Kühne, Ueber lichtbeständige Farben der Netzhaut. Untersuch. a. d. physiolog. Instit. Heidelberg 1. p. 341—369 (1878).

[126] W. Kühne, Beiträge zur Optochemie. ibid 4. p. 169—252 (1882).

[127] W. Kühne, Zur Darstellung des Sehpurpurs. Zs. f. Biologie 32. p. 21—28 (1895).

[128] J. Kunz, Bacteriologisch-chemische Untersuchungen einiger Spaltpilzarten. Monatshfte. f. Chem. 9. p. 361—377 (1888).

[129] D. Kurajeff, Zur Kenntniss der Bromproteïnochrome. Zs. f. physiol. Chem. 26. p. 501—512 (1899).

[130] T. Kutscher, Beitrag zur Kenntniss der Euglena sanguinea. Zs. f. physiol. Chem. 24. p. 360—363 (1898).

[130a] F. Ladreyt, Sur le pigment de Sipunculus nudus. C. R. soc. biolog. 56. p. 850—852 (1904).

[131] E. Ray Lankester, Report of a committee appointed to investigate animal substances with the spectroscope. Rep. Brit. Ass. 1868 p. 113—114.

[132] E. Ray Lankester, Preliminary notice of some observations with the spectroscope on animal substances. J. of anatomy and physiol. 2. p. 113—116 (1868).

[133] E. Ray Lankester, Ueber den Einfluss des Cyangases auf Hämoglobin nach spectroscopischen Beobachtungen. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. 2. p. 491—493 (1869).

[134] E. Ray Lankester, Abstract of a report on the spectroscopic examination of certain animal substances. J. of anat. a. physiol. 4. p. 119—129 (1870).

[135] E. Ray Lankester, Ueber das Vorkommen von Hämoglobin in den Muskeln der Mollusken und die Verbreitung desselben in den lebendigen Organismen. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. 4. p. 315—320 (1871).

[136] E. Ray Lankester, A contribution to the knowledge of haemoglobin. Proc. Roy. Soc. 21. p. 70—81 (1872).

[137] E. Ray Lankester, The colouring matter of stentor caeruleus. Qu. J. microsc. sc. (2) 13. p. 139—142 (1873).

[138] E. Ray Lankester, On a peach-coloured bacterium. Qu. J. microsc. sc. (2) 13. p. 408—425 (1873).

[139] E. Ray Lankester, On Thalassema neptuni Gaertner. Zoolog. Anz. 4. p. 350—356 (1881).

[140] E. Ray Lankester, On the green pigment of the intestinal wall of the annelid Chaetopterus. Qu. J. microsc. sc. (2) 40. p. 447—468 (1898).

[141] G. Ledderhose, Ueber den blauen Eiter. Deutsche Zs. f. Chirurgie 28. p. 201—230 (1888).

[142] A. Letellier, Recherches sur la pourpre produite par la Purpura Lapillus. C. R. 109. p. 82—85 (1889); Arch. zool. expér. et gén. (2) 8. p. 361—408 (1890).

[143] C. Liebermann, Ueber die Färbungen der Vogeleierschalen. Ber. chem. Ges. 11. p. 606—610 (1878).

[144] M. Gräfin v. Linden, Die Farben der Schmetterlinge und ihre Ursachen. Acta Leopoldina 1902, Heft 38.

[145] M. Gräfin v. Linden, Morphologische und physiologisch-chemische Untersuchungen über die Pigmente der Lepidopteren. Pflüger Arch. f. ges. Physiol. 98. p. 1—89 (1903).

[146] A. Liversidge, The blue pigment in coral (Heliopora coerulea) and other animal organisms. J. Roy. Soc. N. S. Wales 32. p. 256—268 (1898)*, Chem. News 80. p. 29—31, 41—43 (1899).

[147] A. Lücke, Die sogen. blaue Eiterung und ihre Ursachen. Arch. f. klin. Medic. 3. p. 135—157 (1862).

[148] J. Macaire, Sur le principe colorant des écrevisses. Bibl. univ. de Genève 17. p. 230—237 (1821).

[149] M'Kendrick, Some observations on the colouring matter of Jelly-fishes. J. of anatom. u. physiol. 15. p. 261—264 (1881).

[150] C. A. Mac Munn, Observations on the colouring-matter of the so-called bile of invertebrates, on those of the bile of vertebrates, ... Proc. Roy. Soc. 35. p. 370—403 (1883).

[151] C. A. Mac Munn, New organic spectra. Proc. Physiol. soc. 4. (1884)*; Nat. 31. p. 326—327 (1885).

[152] C. A. Mac Munn, Further observations on enterochlorophyll and allied pigments. Proc. Roy. Soc. **38**. p. 319—322 (1885); Phil. Trans. **177**, I p. 235—266 (1886).

[153] C. A. Mac Munn, Researches on Myohaematin and the Histohaematins. Proc. Roy. Soc. **39**; Phil. Trans. **177**, I p. 267—289 (1886).

[154] C. A. Mac Munn, Observations on the chromatology of actiniae. Phil. Trans. **176**. p. 641—663 (1885).

[155] C. A. Mac Munn, On the chromatology of the blood of some invertebrates. Qu. J. microsc. sc. (2) **25**. p. 469—490 (1885).

[156] C. A. Mac Munn, On the presence of haematoporphyrin in the integument of certain invertebrates. J. of physiol. **7**. p. 240—252 (1886).

[157] C. A. Mac Munn, Further observations on myohaematin and the histohaematins. J. of physiol. **8**. p. 51—65 (1887).

[158] C. A. Mac Munn, On the haematoporphyrin of Solecurtus strigillatus. J. of physiol. **8**. p. 384—390 (1987).

[159] C. A. Mac Munn, On the chromatology of some british sponges. J. of physiol. **9**. p. 1—25 (1888).

[160] C. A. Mac Munn, Contributions to animal chromatology. Qu. J. microsc. sc. (2) **30**. p. 51—96 (1889).

[161] C. A. Mac Munn, The pigments of Aplysia punctata. J. of physiol. **24**. p. 1—10 (1899).

[162] C. A. Mac Munn, On the gastric gland of mollusca and decapod crustacea; its structure and functions. Proc. Roy. Soc. **64**. p. 436—439 (1899).

[163] C. A. Mac Munn, On spongioporphyrin: the pigment of Suberites Wilsoni. Qu. J. microsc. sc. (2) **43**. p. 337—349 (1900).

[164] R. Maly, Ueber die Dotterpigmente. Wien. Ber. **83**, II p. 1126—1143 (1881); Monatshefte f. Chem. **2**. p. 351—368 (1881).

[165] L. Marchlewski, Chlorophyll, Hämoglobin und Lipochrom. Zs. f. physiol. Chem. **38**. p. 196—197 (1903).

[166] L. Marchlewski, Ueber ein Umwandlungsproduct des Chlorophylls im thierischen Organismus. Zs. f. physiol. Chem. **41**. p. 33—37 (1904).

[167] C. de Merejkowski, Sur la tétronérythrine dans le règne animal et sur son rôle physiologique. C. R. **93**. p. 1029—1032 (1881).

[168] H. N. Moseley, On actiniochrome, a colouring matter of actinias which gives an absorption spectrum. Qu. J. microsc. sc. (2) **13**. p. 143—144 (1873).

[169] H. N. Moseley, On the colouring matters of various animals, and especially of deep-sea forms dredged by H. M. S. Challenger. Qu. J. microsc. sc. (2) **17**. p. 1—23 (1877).

[170] A. e G. de Negri, Studi spettroscopici e chimici sulle materie coloranti di alcuni molluschi del mare ligure. Atti R. università di Genova, III (1875); Mem. soc. spettr. Ital. **5**. p. 119—133 (1876); Accad. Lincei, Atti, (2) **3**. p. 394—449 (1876).

[171] A. e G. de Negri, Sulla materia colorante della Velella limbosa. Gazz. chim. Ital. **7**. p. 219 (1877).

[172] M. Nencki, Zur Kenntniss der pankreatischen Verdauungsproducte des Eiweisses. Ber. chem. Ges. **28**, 1 p. 560—567 (1895).

[173] M. Nencki und N. Sieber, Weitere Beiträge zur Kenntniss der thierischen Melanine. Arch. f. exper. Pathol. **24**. p. 17—26 (1888).

[174] M. J. Newbigin, The pigments of the decapod crustacea. J. of physiol. **21**. p. 237—257 (1897).

[175] M. J. Newbigin, On certain green (chlorophylloid) pigments in invertebrates. Qu. J. microsc. sc. (2) **41**. p. 391—431 (1899).

[176] M. J. Newbigin, Colour in nature. A study in biology. London bei Murray 1898. 8°, 344 pp.

[177] C. Phisalix, Recherches sur la matière pigmentaire rouge de Pyrrhocoris apterus (L). C. R. **118**. p. 1282—1283 (1894).

[178] G. Piccolo und A. Lieben, Untersuchungen über das corpus luteum der Kuh. Zs. f. Chemie (2) **4**. p. 645—647 (1868); nach Giornale di sc. nat. ed econ. Palermo.

[179] E. B. Poulton, The essential nature of the colouring of phytophagus larvae (and their pupae); with an account . . . Proc. Roy. Soc. **38.** p. 269—315 (1885).

[180] E. B. Poulton, The experimental proof, that the colours of certain Lepidopterous larvae are largely due to modified plant pigments derived from food. Proc. Roy. Soc. **54.** p. 417—430 (1893).

[181] Rabuteau et F. Papillon, Observations sur quelques liquides des poissons, des crustacés et des cephalopodes. C. R. **77.** p. 135—138 (1873).

[182] R. Saint-Loup, Sur la fonction pigmentaire des Hirudinées. C. R. **98.** p. 441—444 (1884).

[183] R. Saint-Loup, Observations sur les matières colorantes dans l'organisme de l'Aplysie. C. R. soc. biolog. (9) **2.** oder **42.** p. 116—117 (1890).

[184] S. L. Schenk, Der grüne Farbstoff von Bonellia viridis. Wien. Ber. **72,** II p. 581—585 (1875).

[185] J. Schlossberger, Ueber das Blut der Cephalopoden. Liebig's Ann. **102.** p. 86—93 (1857).

[186] L. Schmarda, Zur Naturgeschichte der Adria. Denkschr. Wien. Acad., Math. Naturw. Kl. **4,** II p. 121 (1852).

[187] Fr. N. Schulz, Die physiologische Farbstoffbildung beim höheren Thier. Ergebnisse der Physiologie **1.** p. 505—531 (1902). Wiesbaden bei Bergmann.

[188] Fr. N. Schulz, Ueber das Vorkommen von Gallenfarbstoffen im Gehäuse von Mollusken. Zs. f. allgem. Physiol. **3.** p. 91—130 (1903).

[189] F. E. Schulze, Untersuchungen über den Bau und die Entwicklung der Spongien. Zs. f. wiss. Zool. **30.** p. 379—420 (1878).

[190] E. Schunck, Notes on the purple of the ancients. J. chem. soc. (2) **19.** p. 589—596 (1879); J. chem. soc. (2) **20.** p. 613—617 (1880).

[191] E. Schunck, Changes undergone by chlorophyll in passing through the bodies of animals. Proc. Roy. Soc. **69.** p. 307—312 (1902).

[192] E. Schunck und L. Marchlewski, Zur Kenntniss der Carminsäure. Ber. chem. Ges. **27,** III p. 2979—2985 (1894).

[192a] G. Schwalbe, Kleinere Mittheilungen zur Histologie wirbelloser Thiere. Arch. f. mikrosc. Anat. **5.** p. 248—259 [1869].

[193] H. C. Sorby, On the colouring matter of some Aphides. Qu. J. microsc. sc. (2) **11.** p. 352—361 (1871).

[194] H. C. Sorby, On the chromatological relations of spongilla fluviatilis. Qu. J. microsc. sc. (2) **15.** p. 47—52 (1875).

[195] H. C. Sorby, On the colouring matter of Bonellia viridis. Qu. J. microsc. sc. (2) **15.** p. 166—172 (1875).

[196] H C. Sorby, On the colouring matters of the shells of birds eggs. Proc. zool. soc. London 1875. p. 351—365.

[197] H. C. Sorby, On the evolution of Haemoglobin. Qu. J. microsc. soc. (2) **16.** p. 76—85 (1876).

[198] E. Stadelmann, Ueber das beim tiefen Zerfall der Eiweisskörper entstehende Proteïnochromogen, den die Bromreaction gebenden Körper. Zs. f. Biologie. **26.** p. 491—526 (1889).

[199] G. Städeler, Notiz über den Farbstoff des Eigelbes. J. f. pract. Chem. **100.** p. 148—150 (1867).

[200] J. L. W. Thudichum, Ueber das Luteïn und die Spectren gelb gefärbter organischer Substanzen. Chem. Centrbl. (2) **14.** p. 65—68 (1869); Proc. Roy. Soc. **17.** p. 253—256 (1869).

[201] F. Urech, Beiträge zur Kenntniss der Farbe von Insectenschuppen. Zs. f. wiss. Zool. **57.** p. 306—384 (1894).

[202] J. A. Velichi, Quantitative Spectralanalyse des rothen Blutfarbstoffes bei wirbellosen Thieren. Dissert. Berlin 1900, bei Ebering, 51 pp.

[203] J. Villard, Contribution à l'étude des chlorophylles animales. C. R. soc. biolog. **55.** p. 1580—1582 (1903).

[204] J. Villard, A propos d'une prétendue chlorophylle de la soie. C. R. soc. **biolog. 56.** p. 1034—1036 (1904).

[205] G. C. J. Vosmaer, Bronn's Klassen und Ordnungen des Thierreichs, II, **1.** p. 436—438 (1887).

[206] G. Wetzel, Die organischen Substanzen der Schalen von Mytilus und Pinna. Zs. f. physiol. Chem. **29.** p. 386—410 (1900).

[207] W. Wicke, Ueber das Pigment in den Eierschalen der Vögel. Göttinger gegelehrte Anzeigen. **58,** 3. p. 316—320 (1858).

[207a] W. Wittich, Ueber den Farbstoff der Euglena sanguinea. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **27.** p. 573—575 (1863).

[208] E. Witting jun., Ueber das Blut einiger Crustaceen und Mollusken. J. f. pract. Chem. **73.** p. 121—132 (1858).

[209] R. N. Wolfenden, On certain constituents of the eggs of the common frog (Rana temporaria). J. of physiol. **5.** p. 91—97 (1884).

[210] Wurm, Tetronerythrin, ein neuer organischer Farbstoff. Zs. f. wiss. Zool. **21.** p. 535—537 (1871).

[211] R. v. Zeyneck, Ueber den blauen Farbstoff aus den Flossen des Crenilabrus pavo. Zs. f. physiol. Chem. **34.** p. 148—152 (1901); **36.** p. 568—574 (1902).

[212] M. Ziegler, Ueber natürliche Anilinfarbstoffe. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse. **37.** p. 293*; J. f. pract. Chem. **103.** p. 63 (1868).

[212] W. Zopf, Ueber das mikrochemische Verhalten von Fettfarbstoffen und Fettfarbstoff-haltigen Organen. Zs. f. wiss. Mikrosc. **6.** p. 173—177 (1889).

[214] W. Zopf, Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen. Leipzig bei A. Felix, 1892.

85.

Achroglobine (Griffiths) [57, 62, 64], aus dem farblosen Blute verschiedener Mollusken hergestellte Eiweisskörper, die, wie das Hb, Sauerstoff leicht aufnehmen und abgeben. Das wichtigste Beispiel ist das Pinnaglobin aus der Schnecke Pinna squamosa, welches Mangan enthält, mit Aethylen, Acetylen, Methan gefärbte Verbindungen bildet.

Acidbonelleïn (Krukenberg) [108], entsteht durch Eingiessen alcoholischer Bonelleïnlösung in viel Schwefelsäure. Das Spectrum zeigt drei Bänder, nach der Figur: 666—654 stark, 590—580 sehr schwach, 537—515 schwach. Siehe Bonelleïn.

Acide lépidoptérique siehe Lepidopterensäure.

Actiniochrom (Moseley). Eine Actinide, Bunodes crassicornis, hat um die Mundöffnung einen rothen Ring; dessen Farbstoff nennt Moseley [168] Actiniochrom; er gebe ein Absorptionsband, das nahe mit dem weniger brechbaren Band von OHb zusammenfällt, also etwa 588—565. Mac Munn [154] findet den Farbstoff bei vielen Actinien, im Glycerin gelöst zeige er das Band 593—566. Zusatz von Natronlauge verschiebt das Band nach Violett; wird dann noch Ammoniumsulfid zugefügt, so wird die Lösung dunkler.

Actiniohämatin (Mac Munn) [154] zeigt in Glycerin: 613—576, 566—545.5, meist noch 479—458.5. Wird Natronlauge zugefügt, so verschwindet das erste Band, das zweite wird sehr schwach. Bei weiterer Zufügung von Ammoniumsulfid sieht man: 564.5—554.5, 557—524.5.

Aeolosomin (Griffiths). Der Wurm Aeolosoma tenebrarum hat an seiner Oberfläche grüne Punkte. Beddard [4] findet, dass der Farbstoff sich durch Säuren ausziehen lässt, mit Alcalien roth, mit Säuren wieder gelbgrün wird. In Terpentinöl löst er sich gelb, verblasst aber bald, Alcalien färben dann violett. Griffiths [68] benennt den Farbstoff, der respiratorisch wirken soll. Die Lösungen zeigen keine Bänder.

Aethalioflavin. Reinke und Rodewald[1]) geben an, das gelbe Protoplasma dieses bald zu den Schleimpilzen, bald zu den Thieren gerechneten Organismus enthalte einen gelben Farbstoff, der im Wasser, Alcohol, Aether löslich sei, in concentrirter alcoholischer Lösung von 520 an absorbire. — Krukenberg [112] benennt das Pigment. Er fügt noch folgende Charactere hinzu: Beim Verseifen mit siedender Natronlauge wird das Pigment blutroth, geht aber nicht in Aether über. Das tritt erst ein, wenn man mit Essigsäure neutralisirt; dann färbt sich der Aether gelb mit grüner Fluorescenz. — Mit Jodjodkalium färbt es sich roth, mit Schwefelsäure tief violett, dann braun. Es ist kein Lipochrom.

Antedonin (Moseley). Die Haarsterne des Mittelmeeres, Antedon rosaceus = Comatula mediterranea, kommen roth, gelb, braun vor. Die meisten Sorten von Antedon liefern einen Farbstoff, der keine Absorptionsbänder giebt, wie Moseley [169], Krukenberg [115] und Lankester [132] finden. Diesen bänderlosen Farbstoff nennt Krukenberg Comatulin· Moseley findet aber in Australien eine Antedonart, welche einen sehr characteristischen rothen Farbstoff liefert, den er Antedonin nennt. Dies ist in Wasser, besser in verdünntem Alcohol löslich, giebt drei Bänder, die ich nach der kleinen Zeichnung wenig genau ablese zu: 578—568, 544—526, 500—486; das mittlere Band ist das stärkste, in dickerer Schicht wird alles von 578 an absorbirt.

Wird etwas Salzsäure zugefügt, so ändert sich die Farbe von fuchsinroth in orange, und das Spectrum zeigt zwei Bänder 550—533 und 505—492. Ist die Concentration grösser, so treten noch Schatten auf: 533—496 schwach, 505—496 stärker; 492—490 schwach, 490—486 stärker. Bei Zusatz von Ammoniak zur alcoholischen Lösung wird die Farbe violett und der Farbstoff fällt. Getrocknet und in Canadabalsam suspendirt zeigt er zwei Bänder: 616—589, 564—543; ist die Schicht dicker, so kommen noch Schatten hinzu: 656—632 schwach, 632—616 stärker, 589—564 schwach. Der trockne Farbstoff ist löslich in angesäuertem Alcohol und giebt dann das oben beschriebene Spectrum; wenn man neutralisirt, treten schwach die drei ursprünglichen Bänder auf. — Denselben Farbstoff erhielt Moseley von einer Holothurie aus dem indischen Ocean.

Später beschreibt Mac Munn [160] das Antedonin. Sein Farbstoff ist gelb und zeigt concentrirt die Bänder 598—589, 581—562, verdünnt

---

1) J. Reinke und H. Rodewald, Studien über das Protoplasma. — Untersuchungen a. d. botan. Labor. d. Univ. Göttingen. 2. Heft. 1881.

nach 549—520. Mit Salzsäure: 589—580, 549—523 (wahrscheinlich Doppelband, 532—523 stärker). Mit Essigsäure: 597—571, Schatten bis 562, 538—521.5, Violett ganz absorbirt.

Antheagrün (Krukenberg). Bei Behandlung von Anthea cereus mit alcoholischem Aether erhält Krukenberg [97] eine grüne Lösung mit fünf Absorptionsbändern. Mit Natronlauge wird die Lösung gelb, zeigt dann nur noch zwei Bänder. Diesen vermeintlichen Farbstoff nennt Krukenberg Antheagrün. Später [114] findet er, dass er ein Gemisch mehrerer Farbstoffe sei, beschränkt den Namen auf einen aus den Tentakeln des Thieres ausgezogenen Farbstoff, der aber auch noch ein Gemisch ist und äusserst veränderliche Spectren liefert. Die abgebildeten Spectren haben daher wenig Bedeutung, und ich verzichte darauf, die Wellenlängen zu berechnen. Sicher ist, dass der grüne Farbstoff des Gemisches kein Chlorophyll ist, doch enthält Anthea daneben noch einen gelben chlorophyllartigen Farbstoff und ein Lipochrom. Mac Munn [154] findet in den Tentakeln einen chlorofucinartigen Farbstoff, der mit Alcohol ausgezogen orangefarbig ist, roth fluorescirt. Er zeigt die Bänder: 675—657, 645—629, 595—579. Bei Zusatz von Salpetersäure oder Kalilauge verändert sich der Farbstoff völlig; im letzteren Falle zeigt er: 609—589, 569—554.5, einen Schatten zwischen Grün und Blau. — Die rothen Theile von Anthea gaben mit Alcohol und Kalilauge eine grüne Lösung mit rother Fluorescenz; sie zeigte: 649—633.5, 607—587, in dünner Schicht noch 498.5—477. Vergleiche auch Geddes [51].

Aphideïn (Sorby). Auf Apfelbäumen finden sich oft Insecten, rothe Aphiden. Aus ihnen zieht Sorby [193] mit Wasser den Farbstoff aus, welcher ein Band D bis etwas über F (etwa 589—468) zeigt. Der Farbstoff soll ein respiratorischer sein, d. h. leicht Sauerstoff aufnehmen und abgeben, wie Hb. Das Spectrum ist durch chemische Reagentien leicht veränderlich, kann so drei Bänder (etwa 544, 496, 468), oder zwei (630, 572, Absorption von 496 an) geben. — Er ist ein Gemisch aus drei Farbstoffen, die Aphidiluteïn, Aphidiluteolin und Aphidirhodeïn genannt werden. Die kleinen Spectralzeichnungen lassen sich kaum auswerthen, die Angaben nach der Sorby'schen Scala (siehe Bd. III, p. 66) nur sehr mangelhaft. Danach zeigt:

Aphidiluteïn in Aether 460, 430.
in ammoniakalischer Aetherlösung in Wasser: 504, 472,
in saurer Aetherlösung in Wasser: 464, 432,
in Schwefelkohlenstoff: 468, 436;

Aphidiluteolin in Aether: 486, 456,
suspendirt in Alcohol mit Ammoniak: 530, 510,
ebenso mit Citronensäure: 492, 460,
in Schwefelkohlenstoff: 495, 464;

Aphidirhodeïn in Aether: 589, 564—548, 520, 486, 454;
suspendirt in wässerigem Alcohol mit Ammoniak: 620, 570,
in Schwefelkohlenstoff: 600, 570—555, 526, 490, 450.

Aplysin (Mac Munn) = Aplysiopurpurin.

Aplysinofulvin (Krukenberg). Der Schwamm Aplysina aërophoba ist gelb gefärbt, ändert aber an der Luft, namentlich an verletzten Stellen, seine Farbe in Dunkelblau, wie zuerst Schulze [189] angiebt. Genauer ist der Schwamm von Krukenberg [94, p. 116) untersucht, der später [112] den Farbstoff benennt. Dies soll nur einer von fünf gelben Farbstoffen sein, die im Schwamme vorkommen. Die Spectren der Auszüge aus dem Schwamme sind daher je nach dem Lösungsmittel sehr verschieden, und ich unterlasse es, die zwölf Spectralzeichnungen von Krukenberg zu berechnen. Durch Oxydation färbt sich Aplysinofulvin dunkelviolett, es entsteht

Aplysinonigrin (Krukenberg), über dessen Spectrum nichts angegeben ist.

Aplysiocyanin (Mac Munn) siehe Aplysiopurpurin.

Aplysiopurpurin (Moseley). Der sogenannte Seehase, Aplysia depilans, kann eine gefärbte Flüssigkeit ausstossen, welche nach Ziegler [212] ein Anilinfarbstoff sein soll, ebenso nach Catalano [19]. Dann beschäftigten sich die Brüder de Negri [170] mit demselben und zeigten, dass er kein Anilinfarbstoff sei. Nach ihnen wird der im Wasser lösliche Farbstoff beim Stehen gelbbraun, beim Schütteln mit Luft wieder violett. Mit Mineralsäuren wird er blau, mit Alcalien weinroth. Beim Schütteln der frischen oder angesäuerten Lösung mit Chloroform entzieht dies einen blauen Farbstoff, — der durch Abdampfen fest erhalten werden kann —, die übrige Lösung bleibt violettroth. — Die frische Lösung giebt nach der Zeichnung: 625—589, 558—527, 505—473; das dritte Band ist besonders stark. Die mit Mineralsäuren versetzte Lösung zeigt: 625—550, 512—470. — Salpetersäure färbt gelb, es entsteht ein Band 520—450. — Der Chloroformauszug aus der angesäuerten Lösung giebt: 634—586, 564—544, 494—486. — Wenn man zu frischer Lösung viel Ammoniak setzt, fällt ein rothbrauner Niederschlag, die Flüssigkeit giebt dann ein Band 590—450. Der Niederschlag in Salzsäure gelöst zeigt die zwei Bänder der sauren Lösung. — Wird eine nicht angesäuerte Lösung mit Chloroform geschüttelt, so färbt sich dies türkisfarben, während die Lösung weinroth wird; sie zeigen: 632—562, 505—490, resp. 620—564, 515—470.

Dann folgen Untersuchungen von Moseley [169], welcher den Namen giebt[1]), und von Mac Munn[2]), von Henocque (79 III, p. 97) und abermals Mac Munn [161]. Ich will hier nur die letzten sehr ausführlichen

1) Moseley sieht in alcoholischer Lösung: 537—502 schwach, 502—486 stark; wenn angesäuert: 608—589 schwach, 578—540 schwach, 502—486 stark. — Hénoque sieht: 540—520, 500—480.

2) C. A. Mac Munn, Proc. Birmingham Philos. soc. 3. p. 392 (1883)*.

Resultate von Mac Munn anführen: der Farbstoff im Wasser lässt in dicker Schicht nur 670—630 hindurch. Bei Verdünnung erhält man die Bänder 623—530 und 505—470, bei weiterer Verdünnung zerfällt das erste Band in zwei. Wird etwas Salzsäure zugefügt, so sieht man die Bänder 616—583, 514—479. — Alcalien ändern die Farbe aus Purpur in Dunkelroth, dann in grünlich; im rothen Zustand erhält man einen Doppelschatten in Grün, dazu kommt dann ein Band in Roth. Wird mehr Alcali zugesetzt, so wird die Farbe purpurgrau, der erste Schatten im Grün verschwindet, der zweite wird deutlicher. Noch mehr Alcali macht die Lösung dunkelblau. Dann verschwindet das Band im Roth, es beginnt eine Fällung. Die Spectra sind aber verschieden, je nachdem man Alcali schnell oder langsam zusetzt. — Durch Fällung mit neutralem Ammoniumsulphat sucht Mac Munn den Farbstoff rein zu erhalten. Derselbe zeigt die Absorptionen:

in Aether: 657—631, Schatten 602—574, 508—4835, Abs. von 450, stark von 430 an,

in Chloroform: 627—617—589—542 (der mittlere Theil stark), 518—479, von 450, resp. 430 an,

in Chloroform mit einem Tropfen Salzsäure; 619—592 (stark) —545, 516—487, von 440, resp. 430 an,

in Alcohol: 662—639, 612—570, 520—470 (stark), von 442, resp. 435 an,

in Alcohol mit einem Tropfen Salzsäure: 620—545 (wahrscheinlich Doppelband), 520—470, von 444, resp. 432 an,

in Alcohol mit Natronlauge: bronzegrün, dann blassgrün: 661—627, 609—580, bei 510, von 470, resp. 440 an.

Beim Filtriren der Fällung des reinen Farbstoffes war auf dem Filter Substanz geblieben, von der ein Theil A nur in Aether, der Rest B nur in Alcohol löslich ist, beide mit blauer Farbe. Dieser Stoff wird Aplysiocyanin genannt. A zeigte in Aether fünf Bänder:

654—635, 625—585 (sehr stark, am dunkelsten 625—595), 571—555 schwach, 540—520, 505—485. Nach 24stündigem Stehen hatte sich das Spectrum verändert: 655—630, 620—600 (stark) —580, 570—555 (schwach). — Beim Abdampfen blieb ein grünlicher Rest, der sich in Alcohol blaugrün löst und zeigt: 661—527, 609—5935, 547—524, Schatten 508—487 (?). Mit Salzsäure wird die Lösung purpurroth, zeigt 655—644, 619—589, 585—540, 510—4835. Wird dazu Natronlauge gefügt, so erscheint: 661—631, Schatten 605—595, 535—516, Schatten im Violett.

B zeigt in Alcohol: 661—631, 6175—605 (stark) —583, Schatten 502—4835. Nach Stehen wird die Lösung grünlich, zeigt dann 661—627, Schatten 605—592. Mit Salzsäure erscheint das Spectrum des sauren Aplysiopurpurins, mit Natronlauge das des Aplysiocyanins, ein Beweis, dass

letzteres kein besonderer Farbstoff ist, sondern nur verändertes Aplysiopurpurin.

Krukenberg [122 p. 110] und Hénocque halten den Stoff für ein Gemisch [1]).

Araroth (Krukenberg). Die Federn von Cacatua roseïca pilla enthalten nach Krukenberg [102] einen mit Alcohol ausziehbaren Farbstoff, der nur die kurzen Wellen continuirlich absorbirt von etwa 500 an. Später [103] findet Krukenberg bei Eos rubra ein Band bei etwa 470, ist aber zweifelhaft, ob es zu Araroth oder einem anderen Farbstoff gehört.

Asterocyanin (Krukenberg) ist aus den Wülsten der Arme von Astropecten aurantiacus von Krukenberg [113] erhalten. Es ist im Wasser löslich, zeigt zwei Bänder, welche ich ablese bei: 635—605, 586—561. Beim Erhitzen über 80° wird die Farbe weinroth, und die beiden Bänder verschwinden. Beim Abkühlen und Luftaufnahme stellt sich der blaue Farbstoff wieder her. Alcohol, Chloroform und Natronlauge wirken wie Temperaturerhöhung, Salzsäure und Ammoniak sind ohne Einfluss.

Augenfarbstoffe. In den verschiedenen Theilen der Augen finden sich verschiedene Farbstoffe: 1. In dem Epithel der Retina liegen hexagonale Zellen, die ein braunschwarzes Pigment, Melanin, enthalten. 2. Finden sich winzige ölige Tröpfchen, die bei Säugethieren im Retina-Epithel vorkommen, bei Vögeln und Reptilien in der Schicht der Stäbchen und Zapfen, bei Amphibien an beiden Stellen. 3. Das Sehroth, Sehpurpur, Rhodopsin oder Erythropsin, welches sich in den Aussengliedern der Schicht der Stäbchen und Zapfen findet.

Die rothe Färbung der Retina ist wohl zuerst von H. Müller [2]) bemerkt worden, dann von Leydig [3]). Eine genauere Beschreibung gab Boll [4]), die Hauptkenntniss aber verdanken wir Kühne und Ewald [5]). Sie fanden ein Lösungsmittel für den Sehpurpur in der Galle und ermöglichten dadurch erst die Reindarstellung. Das Rhodopsin wird im Licht schnell gebleicht, verwandelt sich zuerst in Sehgelb oder Xanthopsin, dann in Sehweiss oder Leukopsin. In den Lösungen des Sehroth beginnt die Absorption bei 656, steigt gleichmässig bis zum Maximum bei 547,

---

1) Weitere Notizen über dies Thier siehe: R. Saint-Loup [183], Briot [16], Gautier et Villard [50].

2) H. Müller, Zs. f. wiss. Zool. 3. p. 234—237 (1851).

3) F. Leydig (Lehrbuch der Histologie*); siehe Verhandl. Physik.-medic. Ges. zu Würzburg 1887 p. 81—84.

4) Fr. Boll, Zur Anatomie und Physiologie der Retina. Dubois Arch. f. Physiol. 1877 p. 4—35.

5) W. Kühne, Zur Photochemie der Netzhaut. Unters. a. d. physiolog. Instit. d. Univ. Heidelberg 1. p. 1—14 (1878). — Ueber den Sehpurpur. ibid p. 15—103. — Ueber die Verbreitung des Sehpurpurs im menschl. Auge. ibid p. 105—108. — Weitere Beobachtungen über den Sehpurpur des Menschen. ibid p. 109—113. — A. Ewald u. W. Kühne, Untersuchungen über den Sehpurpur. ibid p. 139—218, 248—290, 370—470 (1878). — W. Kühne, Zur Darstellung des Sehpurpurs. Zs. f. Biologie 32. p. 21—28 (1895).

fällt sehr langsam bis 430, dann schnell bis 415. Beim Sehgelb beginnt die Absorption bei 562 sehr schwach, steigt von 500—480 schnell, erreicht bei 440 ein Maximum und sinkt dann sehr langsam nach dem Ultraviolett zu.

Nach König[1]) liegt das Absorptionsmaximum des Sehroth bei 505, ein zweites sehr schwaches bei 620; Sehgelb hat das Maximum bei 440, ein zweites schwaches bei 580. — Nach Köttgen und Abelsdorff[2]) giebt es zwei Arten von Sehroth: bei Säugethieren, Vögeln und Amphibien zeigt es das Absorptionsmaximum bei 500, bei Fischen bei 540.

Die farbigen Oelkugeln sind wohl zuerst durch Talma[3]) genauer beobachtet; er findet bei ihnen nur continuirliche Absorption. — Capranica [18] spricht nur von goldgelben Kugeln, die sich in Alcohol, Benzol, Aether gelb, in Schwefelkohlenstoff roth lösen, mit Schwefelsäure sich violett, dann blau färben, mit Salpetersäure blaugrün, dann farblos werden, mit Jodlösungen grün, dann blau werden. Die gelben Lösungen zeigen in dünner Schicht zwei Bänder, bei 486 und 447; die rothe Lösung zeigt dieselben etwas nach Roth verschoben. Capranica hält den Farbstoff für ein Luteïn.

Gleichzeitig beginnt Kühne [124, 125] Untersuchungen der Oelkugeln in Vögelaugen. Er nennt die Farbstoffe zusammen Chromophone, unterscheidet einen gelbgrünen: Chlorophan, einen orangefarbigen: Xanthophan, und einen purpurrothen: Rhodophan. Im Retina-Epithel des Frosches und Kaninchens finden sich Fettkugeln, die ein anderes gelbes Pigment enthalten, das Lipochrin genannt wird. Die Spectralzeichnungen lassen folgende Werthe ablesen:

Rhodophan	in Benzol:	Band 530—475,	Max. 492,	Endabsorption		von 435 an
„	in Terpentinöl:	„ 510—452,	„ 475,	„		von 430 an
Xanthophan	in Aether:	„ 490—464,	„ 475,	„		von 442 an
„	in Schwefelkohlenstoff:	„ 524—493,	„ 505,	„		von 480 an
Chlorophan	in Aether:	480—460,	Max. 468;	448—426,	Max. 435,	von 418 an
„	in Schwefelkohlenstoff:	514—486,	„ 498;	478—450,	„ 461,	von 415 an
Lipochrin	in Aether:	493—467,		453—436,		von 433 an
„	in Schwefelkohlenstoff:	527—495,		490—460.		

Wälchli[4]) bestreitet, dass die Farbstoffe, welche Kühne untersucht hat, schon in den Oelkugeln existiren, sondern es seien chemische Zersetzungsproducte. Die in den Kugeln vorhandenen Farbstoffe absorbirten

1) A. König und Frl. Köttgen, Ueber den menschlichen Sehpurpur und seine Bedeutung für das Sehen. Sitzber. Acad. Berlin 1894 p. 577—598.

2) E. Köttgen und G. Abelsdorff, Die Arten des Sehpurpurs in der Wirbelthierreihe. Sitzber. Acad. Berlin 1895 p. 921—926.

3) S. Talma, Over licht-en kleurperceptie. Donders. Versl. Nederl. Gasth. Ooglijd **14**. p. 129—176 (1873)*, Over de kegels en hunne gekleurde kogels in het netvlies van vogels. Onderz. ged. i. h. physiol. Labor. d. Utrechtsche Hoogeschool **2**. p. 259—276 (1873)*.

4) G. Wälchli, Microspectroscopische Untersuchung der gefärbten Kugeln in der Retina von Vögeln. Graefe Arch. f. Ophthalmologie **27**, 2. p. 303—329 (1881).

nur continuirlich, wie auch Talma beobachtet, die rothen von etwa 590 an, die gelben von 510, die grünen von 470 an. Er will diese Farbstoffe Sphärorhodin, Sphäroxanthin und Sphärochlorin nennen.

Daraufhin veröffentlicht Kühne[1]) eine weitere Arbeit, in welcher er sich theils gegen Wälchli wendet und die Präexistenz seiner Stoffe in den Oelkugeln nachweist, theils gegen Capranica das Vorkommen von drei verschiedenen Farbstoffen und den Unterschied gegen Luteïn oder Carotin vertritt. Die Spectralzeichnungen, welche mit reineren Chromophanen hergestellt sind, lassen ablesen:

Rhodophan in Schwefelkohlenstoff: Absorption beginnt bei 589, erreicht ein erstes Maximum vor E (527), dann das Hauptmaximum vor F (486), ein Minimum bei 450, dann volle Absorption von 430 an. Die beiden Maxima sind kaum getrennt.

„	in Oel:	540—470,	Max.	490,	Absorption	von 420 an
„	in Aether:	515—460,	„	480,	„	von 450 an
„	in Alcohol + Phosphorsäure:	525—462,	„	484,	„	von 460 an
„	in Alcohol + Ammoniak:	523—455,	„	484,	„	von 455 an
Xanthophan	in Schwefelkohlenstoff:	530—496,	„	—	„	von 478 an
„	in Oel:	505—472,	„	—	„	von 440 an
„	in Aether:	493—470,	„	—	„	von 430 an
Chlorophan	in Schwefelkohlenstoff:	508—492,	„	475—457,	„	von 418 an
„	in Oel:	495—466,	„	455—438,	„	von 424 an
„	in Aether:	480—460,	„	448—428,	„	von 415 an
„	in Alcohol:	490—462,	„	450—438,	„	von 438 an.

In den Farbstoffkugeln der Zapfen vermuthet Kühne noch einen vierten, blauen, Farbstoff, den er Kyanophan nennt.

Ueber den schwarzen Farbstoff der Chorioidea, das Melanin, siehe unter diesem Namen. Hier sei nur erwähnt, dass es nach Kühne[2]) durch das Sonnenlicht gebleicht wird; er nennt es Fuscin.

Bacteriopurpurin (Lankester), aus Bacterium rubescens erhalten [138]. Es zeigt Absorption bei etwa: 610—576, 535—508, 496—474.

Engelmann (37a) findet für den rothen Farbstoff des Bacterium photometricum zwei Bänder 610—593 und 550—530, von 500 an wachsende Absorption. — An einem anderen Bacterium macht Julius Messungen mit dem Bolometer [37b]; danach liegen Absorptionsmaxima etwa bei 830, 580, 500. — Kutscher [130] erhält aus Euglena sanguinea mit Alcohol einen rothen Farbstoff, der nach Bütschli Bacteriopurpurin sein soll, aber ohne Bänder im Grün scharf beginnend absorbirt. Aus Spirillen erhält er einen Farbstoff mit drei Bändern, deren Wellenlängen sich freilich wegen der ungenügenden Angaben kaum berechnen lassen. Man kann etwa vermuthen: 534—494, 480—465, 442—435. Arichowski

1) W. Kühne, Beiträge zur Optochemie. Untersuch. aus d. physiol. Instit. Heidelberg **4.** p. 169—252 (1882).

2) W. Kühne, Addition to the article „On the stable colours of the retina.“ J. of Physiol. **1.** p. 189—192 (1878).

[1a] giebt für Bacteriopurpurin aus Purpurschwefelbacterien: 595—577, 545—510, 505—487, von 425 an. Dies ist ein Lipochrom. Danach scheint Euglena kein Bacteriopurpurin zu enthalten. Siehe auch Krukenberg [122 p. 121]. (Vgl. p. 87.)

Banded Oocyan (Sorby), siehe Oocyan.

Biliverdinogen (Krukenberg) aus Gehäusen von Haliotis-Arten, Turbo und Trochus erhalten, auch Turbobrunin genannt, soll in Biliverdin übergehen, also ein Gallenfarbstoff sein[1]). Schulz [188] bestreitet dies.

Bonelleïn (Sorby). Von einem grün gefleckten Wurm, Bonellia viridis, erhält man leicht, z. B. durch Alcohol, eine grüne Farbstofflösung, die prachtvoll roth fluorescirt. Der Farbstoff wurde von Schmarda [186] für Chlorophyll erklärt, auch von Lankester [140] zuerst für ein Chlorophylloïd gehalten. Sorby [195] untersuchte das Spectrum genauer und benannte den Farbstoff. Nach ihm zeigt das Spectrum die Bänder:

In Schwefelkohlenstoff:	643,	618,	595,	549,	527,	497
In Alcohol, neutral:	662,	636,	611,	587,	520,	490
In Alcohol, schwach sauer:	636,	611,	588,	543,	522,	492
In Alcohol, stark sauer:	617,	590,	565,	552,	517	

Gleichzeitig untersuchte Schenck [184] den Farbstoff; seine Angaben werden aber von Krukenberg [108] für unrichtig erklärt. Dann folgt eine Abhandlung von Krukenberg [93] mit Zeichnungen, die er später selbst für unrichtig hält und [108] verbessert. Danach zeigt das Spectrum in Alcohol, Aether, Glycerin, Benzol, Chloroform, Oel folgende Bänder (die sich freilich nicht sehr genau aus der Figur ablesen lassen):

685—640 (sehr stark), 624—614 (schwach), 600—585 (schwach),
544—540 (sehr schwach), 527—516, 508—476 (sehr stark)

In Schwefelkohlenstoff sind alle Bänder etwas nach Roth verschoben.

Bei Zusatz von irgend einer Säure färbt sich die Lösung violett und zeigt dann sieben Bänder; die Lösung enthält dann ein Gemisch von Bonelleïn und einem neuen Producte, welches Krukenberg Bonellidin nennt. Dies erhält man rein, wenn man mehr Säure zufügt; dann sind 5 Bänder sichtbar: 656—640 (stark), auf D, 582—565, 560—545, 533—505. Die Lösung fluorescirt noch. — Wenn man aber Bonelleïn-Lösung mit viel Schwefelsäure mischt, entsteht ein neuer, nicht fluorescirender Körper mit drei Bändern, Acidbonelleïn genannt (siehe diesen Namen).

Lankester [140] nennt den Farbstoff Bonellin. Er giebt Messungen von Engelmann; danach zeigen sich folgende Bänder:

neutrale Lösung:	635,	585,	520,	490		
saure Lösung:	613,	570,	545,	515,	420	
alcalische Lösung:	635,	614,	585,	550,	520,	490.

1) Fr. W. Krukenberg, Centrbl. f. d. medic. Wiss. 21. p. 785—788 (1883); siehe auch [122] p. 145.

Es finden sich noch Bemerkungen über den Stoff von Newbigin [175], die namentlich die Existenz des Acidbonelleïns bestreitet.

Bonellidin, siehe Bonelleïn.

Bugulapurpur (Krukenberg). Bugula neritina enthält einen rothen Farbstoff, der beim Absterben des Thieres in Wasser übergeht, auch durch Glycerin ausgezogen werden kann, nicht durch Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Oel. Die Lösung in Wasser zeigt nach Krukenberg [111]: 570—533 (stark), 507—499 (schwach); die in Glycerin: 584—542 (stark), 524—505 (schwächer). Beim Stehen, namentlich an Licht, färbt sich die Lösung gelb, wird aber durch Schütteln mit Luft wieder roth. Durch Ammoniak und Salzsäure wird die Farbe blauviolett, zeigt im ersten Fall ein breites Doppelband: 600—588, 588—559, im zweiten 608—589, 589—566 mit Schatten bis 520. — Durch Alcohol kann aus der Lösung in Wasser und Glycerin der Farbstoff gefällt werden, rothbraun mit blauer Oberflächenfarbe; er zeigt: 613—595 (schwach), 586—544 (stark), 519—508 (schwach). In Wasser gelöst giebt er wieder die beiden Bänder. Bugula neritina enthält ausserdem noch einen in Alcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. löslichen gelben Farbstoff mit zwei oder drei Bändern in Blau und Violett, also wohl ein Lipochrom.

Carmin oder **Carminsäure** ist der Farbstoff von Cochenille, dem Weibchen von Coccus cacti. Er ist rein und krystallisirt zuerst von Schunck und Marchlewski [192] dargestellt. Beim Absorptionsspectrum findet man bald zwei, bald drei Bänder angegeben (siehe Bd. III), die verschieden liegen. Zu den früheren Angaben ist noch hinzuzufügen: Hénocque [79, III p. 103]: 580—565, 535—500. — De Negri [170] geben für Lösung in ammoniakalischem Wasser: 586—560, 545—530.

Carotin, siehe Lipochrom und Luteïn.

Chaetopterin (Lankester), von Chaetopterus variegatus, der im Verdauungstractus einen grünen Farbstoff enthält. Lankester [140] findet, dass die frische alcoholische Lösung schwarzgrün sei, stark roth fluorescire, vier Absorptionsbänder zeige. Sauer ist sie blau mit vier bis fünf Bändern, alcalisch gelbgrün mit vier Bändern, welche dieselbe Lage haben, wie in der neutralen Lösung, aber andere Breite und Abschattirung. Nach photometrischen Messungen von Engelmann liegen die Absorptionsmaxima:

in neutraler Lösung bei:	655,	600,	535,	500	
in saurer Lösung bei:	650,	597,	560,	533,	500?
in alcalischer Lösung bei:	655,	600,	540,	500	

Miss Newbigin [175] sagt, Säuren verschieben die Bänder nach Blau hin, mehr Säure schiebt sie wieder zurück. So liege das erste Band der frischen Lösung bei 679—643, Mitte 661, mit Salzsäure 669—637, Mitte 653, mit Ueberschuss von Säure 677—647, Mitte 662. Die Lösung ist jetzt wieder grün, die folgenden Bänder aber schwach oder unsichtbar.

Brandes hält die grünen Körner für parasitische Algen, den **Farbstoff** also für einen Chlorophyllfarbstoff, ebenso Mac Munn [160]. Dieser giebt für die Lage der Bänder:

678—671—653—641 (der mittlere Theil stärker), 619—589, 569—553.5, 542—526, 514—490.

Mit Säure: 673—626.5, 612—584.5, 577—550.5, 542—512, 507—478.

Später finden Newbigin [175] und Mac Munn [162] grosse Aehnlichkeit, aber nicht Identität mit Enterochlorophyll.

Chlorochromin (Krukenberg). Ein adriatischer Borstenwurm, Siphonostoma diplochaïtos hat grüne Eier, deren Farbstoff von Krukenberg [110] so benannt ist. Mit Wasser färben sich die Eier durch Rothbraun in Blaugrün, das Wasser wird gelb, dann schnell blaugrün. Chloroform färbt sich gelb, Schwefelkohlenstoff rosagelb. Alcohol zieht einen gelben Farbstoff mit starker grüner Fluorescenz aus, der Uranochromin genannt wird. Allmählich aber wird die Lösung braun, die Fluorescenz verschwindet. Glycerin wirkt wie Alcohol, Aether wie Chloroform. Die wässrige Lösung zeigt Bänder 680—644, 630—589 (schwach), Absorption von 480 an. Die Lösung in Alcohol und Glycerin nur ein Band 497—475; die Lösung in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff kein Band. Aus der wässrigen Lösung fällt Kalilauge den Farbstoff, der sich dann in Alcohol blau löst, und ein Band 630—600 zeigt, welches sich beim Stehenlassen nach 687—640 verschiebt. — Wird zur wässrigen Lösung Essigsäure gesetzt, so wird die Lösung blau, zeigt das eben erwähnte Band 630—600. Den zugehörigen Farbstoff nennt Krukenberg Cyanochromin. Derselbe Farbstoff entsteht, wenn man der wässrigen Lösung tropfenweise Schwefelsäure zufügt; mit mehr Schwefelsäure wird die Farbe rothbraun; in beiden Fällen sind keine Bänder vorhanden. Eine alcoholische Cyanochrominlösung mit Schwefelsäure wird aber violett, zeigt ein starkes Band 622—570.

Werden die Eier erst mit Wasser ausgelaugt, dann mit Alcohol, so färbt sich dieser grasgrün, zeigt ein Band 683—627, Absorption von 533 an; bei schwächerer Concentration ist nur das Band des Uranochromins, 497—475 sichtbar.

Wird Essigsäure zugesetzt, so wird die Farbe rothbraun mit prachtvoller violetter Fluorescenz, einem Band 622—586, dessen erste Hälfte dunkler ist.

Werden die Eier mit siedendem Wasser ausgezogen, so färbt sich dies blaugrün, zeigt keine Bänder, sondern nur Absorption bis 589 und von 456 an. Diese Lösung färbt sich mit viel Essigsäure dunkel violett mit intensiver blauer Fluorescenz, zeigt keine Bänder.

Werden die Eier mit siedendem Alcohol ausgezogen, so färbt er sich grasgrün, zeigt drei Bänder: 680—630, 603—576, 490—478, Absorption von 460 an.

Krukenberg zeichnet noch einige Spectralreactionen, welche ich übergehe.

Chlorocruorin (Lankester). Nachdem schon wiederholt von verschiedenen Forschern grünes Blut bemerkt worden war, untersucht Lankester [132] dasselbe von Siphonostoma Rathke genauer und nennt es Chlorocruorin. Das Blut wirke respiratorisch, grün sei es sauerstoffhaltig. Lässt man es stehen, so tritt Reduction ein, es färbt sich roth; dann wird es Erythrocruorin genannt. — In einer späteren Abhandlung [134] findet Lankester nahe Beziehungen zu Hb: Wenn man zu Cyanhämatin Schwefelammonium fügt, sind zwei Bänder sichtbar; den zugehörigen Farbstoff nennt Lankester Cyanosulphaem; derselbe trete auf, wenn man zu Chlorocruorin Cyankali und Schwefelammonium setze. — Nach der hier gegebenen Zeichnung liegen die Bänder des Chlorocruorins bei 620—589, 574—564, das Band des durch reducirende Agentien erhaltenen Erythrocruorins: 613—589.

Nach einer weiteren Arbeit von Lankester [136] beschäftigt sich Krukenberg [94] mit dem Körper, den er von Sabella ventilabrum und anderen Thieren erhält. Während er die Existenz in oxydirtem und reducirtem Zustand bestätigt, findet er die Wirkung von Cyankali und Schwefelammonium auf Chlorocruorin und Hb verschieden. Später untersucht Krukenberg [101 p. 109] Spirographis Spallanzanii, findet im Chlorocruorin drei Bänder, deren Lage nicht angegeben wird, und bestreitet die Reducirbarkeit, also die Existenz von Erythrocruorin. Ebenso spricht er sich wieder später [110] aus. Hier finden sich auch Spectralzeichnungen. In der Hämolymphe von Spirographis sieht er etwa: 630—597, 577—552, in der grünen Drüse von Siphonostoma: 630—604, 579—554, 536—526.

Mac Munn [155] tritt für Lankester ein. Er findet bei Sabella ventilabrum und Siphonostoma die Bänder bei 618—593, 576—554.5. Mit Ammoniumsulphid sieht man 625—596.5 und ein sehr schwaches Band etwa bei 565. Fügt man dazu Natronlauge, so erscheint ein Band 595—576. Wird das Blut mit Alcohol und Kalilauge behandelt, so erhält man eine gelbe Lösung ohne Bänder. Fügt man dazu Schwefelammonium, so sieht man ein Band auf D und zwei schwächere, etwa 555—530, 515—490. Ganz ähnlich soll sich das Blut von Serpula contortuplicata verhalten.

Später bestätigt auch Griffiths [58] die Lage der Bänder im Oxychlorocruorin und Chlorocruorin, wie hier die Stoffe genannt werden.

Chlorofucin (Mac Munn). Mac Munn [154] findet in den Tentakeln von Bunodes ballii diesen Stoff, der chlorophyllartig sei, nach Sorby und Lankester auch bei Anteus cereus vorkomme. Er fluorescirt roth, zeigt in Alcohol: 675—657, 642.5—629, 595—579, Absorption von 543 an. Mit einer Spur Salpetersäure: 675—647 (dunkler bis 665), 623—596.5, Absorption von 521.5 an. Mit kaustischem Kali wird die Lösung grün, zeigt:

649—627, 609—585, 492.5—475. Das erste Spectrum erhielt er auch von dem Ectoderm des Thieres.

Chlorophan (Kühne) aus den Farbkugeln der Augen. Siehe Augenfarbstoffe. Krukenberg [103] vermuthet, Zoofulvin sei damit identisch. Er findet auch sonst häufig Chlorophan. Siehe z. B. [123].

Chlorophyll. Es ist eine äusserst umfangreiche Litteratur darüber vorhanden, ob bei Thieren das Chlorophyll der Pflanzen vorkomme oder nicht. Ich kann darauf hier natürlich nicht eingehen, verweise vielmehr auf das Werk von Fürth [47] p. 493—508, wo ein grosser Theil der Litteratur angeführt und besprochen ist.

Cholechrom (Dastre und Floresco) ist ein Farbstoff, den Dastre und Floresco [30, 31, 32] aus der Leber der Mollusken durch Chloroform erhalten. Er soll den Lipochromen verwandt sein, zeigt aber keine Absorptionsbanden.

Chondriochlor (Lankester). Aus Spongilla fluviatilis gewinnt Lankester [134] diesen grünen Farbstoff, der roth fluorescirt und ein Band im Roth zeigt an der Stelle, wo das Chlorophyllband liegt. Mit der Zeit aber verschwindet dies Band und dafür tritt eins zwischen D und F auf. Nach der Zeichnung liegt es bei 558—540.

Chrysochromin [Klebs[1]]. So wird der Farbstoff von Chrysomonadina Stein genannt; er lässt sich durch Alcohol gelblich ausziehen, wird dann grün.

Chromophane (Kühne). So nennt Kühne [124, 125] die Farbstoffe der gefärbten Oelkugeln in den Augen (vergl. Augenfarbstoffe). Er hält sie für eine besondere Unterklasse der Luteïne oder Lipochrome.

Cochenille, siehe Carmin.

Coleopterin (Griffiths). So nennt Griffiths [67] das Lina-Carotin, dessen Spectrum er falsch als bänderlos beschreibt.

Comatulin (Krukenberg). Der rothe Farbstoff aus Comatula rosacea liefert keine Absorptionsbänder nach Krukenberg [115], Moseley [169], Lankester [132]. Nach letzterem färbt sich aber bei längerem Stehen Spiritus, in dem Thiere liegen, braun, und zeigt dann ein dunkles Band im Roth. Vergl. Antedonin.

Coriosulfurin (Krukenberg). Die gelbe Haut der Füsse des Gabelweihs, Milvus regalis, giebt an Alcohol oder Chloroform einen gelben Farbstoff ab, der von Krukenberg [102, 103] untersucht wird. Er zeigt in Chloroform die Bänder 500—474, 462—447, 434—427; die beiden letzten sind durch Schatten verbunden. In Alcohol: 492—468, 458—437. In einer zweiten Arbeit spricht Krukenberg [118] die Vermuthung aus, das dritte Band gehöre nicht zu Coriosulfurin. Er findet den gleichen Farbstoff in vielen Federn, auch in Fischhaut [106]. — Schon viel früher hat Goebel [56] den gelben Farbstoff aus Füssen und Schnäbeln der Gänse ausgezogen,

1) G. Klebs, Flagellatenstudien. Zs. f. wiss. Zool. **55.** p. 353—445 (1892). Siehe pag 394.

aber natürlich nicht die Spectren untersucht. Aus Taubenfüssen erhielt er einen carminrothen Farbstoff.

Crustaceorubin (Moseley). Viele Tiefsee-Decapoden sind scharlachroth gefärbt. Der Farbstoff wird leicht von Alcohol ausgezogen und zeigt ein dunkles Band etwa 520—460. Salzsäure und Ammoniak haben keine Wirkung. Nach Zopf [214] ist der Farbstoff Carotin. Siehe auch Newbigin [174].

Cupreïn (Griffiths). Curculio cupreus enthält in den Flügeldecken ein braunes Pigment, welches sich mit kochendem Aether ausziehen lässt. Es zeigt keine Bänder [66].

Cyaneïn (Krukenberg). Die Schirmränder der Meduse Rhizostoma Cuvieri enthalten einen blauvioletten Farbstoff, der leicht in Wasser löslich ist, schwach roth fluorescirt. Wenig Säure oder Alcali hat keinen Einfluss. Viel Säure färbt roth- oder gelbbraun und fällt den Farbstoff, viel Alcali färbt amethystfarben. Ueber die Spectren macht Krukenberg [113] folgende Angaben. Von Stücken des getrockneten Thieres erhält man die Bänder: 693—668, 610—612, 598—576. — In Lösung sind sie stark nach kürzeren Wellen gerückt: 636—616, 598—577, 560—544. In der amethystfarbenen alcalischen Lösung ist das mittlere Band in zwei gespalten: Absorption bis 650, 635—608, 600—583, 583—370, 553—542. — Schon vorher hatte Mc. Kendrik [149] den blauen Farbstoff von Cyanea untersucht und zwei Bänder, im Roth und Orange, gefunden. Krukenberg meint, er sei dem seinigen sehr ähnlich, und wählt danach den Namen. Auch Colasanti [123a] untersucht den blauen Farbstoff der Hydromedusen. Derselbe löst sich leicht in destilliertem kaltem Wasser, und giebt dann nach der Zeichnung Bänder bei etwa 628—612, 585—568, 552—538, wobei der erste Streif der dunkelste, der dritte der schwächste ist. Auf 50° erwärmt wird die Lösung lachsroth, bei 100° wird sie durch Zersetzung des Farbstoffs farblos. Durch Säuren wird die Lösung roth, durch Alcalien lila-amethystfarbig. Colasanti hält den Farbstoff für identisch mit Stentorin. — Später untersucht Blanchard [9] dasselbe Thier. Er sieht in der Lösung drei Bänder, im Roth, Gelb, Grün, das mittlere auf D, das letzte undeutlich. Aber das Verhalten gegenüber Säuren und Alcalien sei ganz anders, als Krukenberg beschreibt. — Siehe auch Mac Munn [160].

Cyanochromin (Krukenberg), siehe Chlorochromin.

Cyanokrystallin (Krukenberg) wird von Krukenberg [113] der blaue Farbstoff genannt, der sich unter der Chitindecke des Flusskrebses in krystallinischer Form ausscheidet. Es ist nicht gelungen, ihn unzersetzt in Lösung zu bringen und das Absorptionspectrum zu untersuchen. Es scheint in Crustaceorubin überzugehen. Siehe auch Newbigin [174].

Dermochrom (Mac Munn). Die Arbeit Mac Munn's (Proc. Philos. Soc. Birmingham, 3. p. 361—407, 1883) ist mir nicht zugänglich. Kruken-

berg [122 p. 100] erklärt diese Farbstoffe für ein Gemisch von Lipochromen und Hämoglobinderivaten.

Diaptomin (Zopf). Diaptomus bacillifer enthält nach Zopf [214] ein gelbes und ein rothes Carotin. Letzteres wird Diaptomin genannt; es zeigt ein Band in Aether etwa 505—470, in Schwefelkohlenstoff etwa 510—490. — Schon vorher hat Blanchard [10] den Farbstoff beobachtet und für Carotin erklärt; aber er findet kein Absorptionsband.

Diemyctyline nennt Griffiths [65] einen grünen Farbstoff aus der amerikanischen Eidechse Diemyctylus viridescens, Rafinesque. Es ist löslich in Alcohol, Aether, Benzol, CS_2, nicht in Wasser, Säuren, Alcalien. Die Lösungen zeigen keine Absorptionsbänder.

Echinochrom (Mac Munn). Der Farbstoff ist von Mac Munn (Proc. Philos. Soc. Birmingham, 3. p. 351—407, 1883) bei Echinus gefunden. Er soll ein respiratorisches Pigment sein. Nach einer späteren Abhandlung [155] zeigt der frische Farbstoff, gewonnen aus Strongylocentrus lividus, keine Bänder; aber mit Kalilauge färbt er sich purpur und giebt Bänder. — Die Lösung des frischen Stoffes in Alcohol giebt: 557—545.5, 524.5—501, 494.5—475. Mit Schwefelammonium erhält man 531—507, 494.5—475, ähnlich mit Natronlauge 532—509, 494.5—477. Mit Essig- oder Salzsäure sieht man: 545.5—529.5, 511.5—488. — Wird die alcoholische Lösung mit Zinkchlorid versetzt, zeigt sie: 535—511.5, 496.5—477. — Mac Munn macht noch eine ganze Menge weiterer Angaben. Griffiths [59] analysirt den Stoff; mit Säuren gekocht zerfalle er in Hämatoporphyrin, Hämochromogen und Schwefelsäure.

Eierschalen, Farbstoffe der, siehe unter Oochlorin, Oocyan, Oorhodein, Ooxanthin. Ausserdem findet Krukenberg noch einen dem Urobilin verwandten Stoff, Sorby einen mit Bändern bei 668, 648, 628. Litteratur: Wicke [207], Sorby [196], Liebermann [143], Krukenberg [121].

Eiergelbfarbstoff, siehe Luteïn. Kühne [126] nennt ihn Lecitochrin oder Ontochrin.

Enterochlor (Lankester), vorgeschlagen als besserer Name für Enterochlorophyll.

Enterochlorophyll (Mac Munn). In der Leber vieler Mollusken, Arthropoden, Echinodermen fand Mac Munn [150] einen Farbstoff, welcher dem Chlorophyll oder Derivaten desselben ausserordentlich ähnlich ist durch das Spectrum und rothe Fluorescenz, und Enterochlorophyll genannt wird. Er giebt folgende Messungen:

Chlorophyll in Alcohol: 674—643, 622.5—602, 590.5—567, 548—530?,
„ mit Salpetersäure: 661—646, 608—592, 576—561, 539—520, 502—484,

Enterochlorophyll aus Ostraea edulis: 696—684, 509—484,
„ mit Salpetersäure: 661—646, 608—592, 576—561, 539—518, 505—484.

Aehnliche Spectra erhält er von zahlreichen anderen Thieren.

In einer späteren Abhandlung bestätigt Mac Munn [152] diese Angaben.

Schon vor Mac Munn hatte sich Krukenberg mehrfach mit den Farbstoffen der Leber der Wirbellosen beschäftigt und das häufige Vorkommen eines Absorptionsstreifens in der Gegend von B [687] oder zwischen B und C bemerkt. Er spricht dann von Hepatochromen, die gleich dem Enterochlorophyll seien [111, 120], daneben sei noch ein Lipochrom und ein dritter Farbstoff vorhanden [107]. — Dann beschäftigt sich Miss Newbigin [175] mit der Frage. Sie giebt an, eine neutrale Lösung zeige Bänder bei 667, 604, 539, 503; das vierte Band sei oft verdeckt durch die Absorption eines gelben gleichzeitig vorkommenden Lipochroms. Die angesäuerte Lösung ist bläulich, zeigt 657, 599, 567. 534, 500. Fügt man mehr Säure zu, so wird die Lösung wieder grün, die letzten Bänder haben die Neigung zu verschwinden, das erste Band rückt wieder nach 667. — Dies Verhalten erinnert an Chaetopterin. Newbigin meint daher, Enterochlorophyll sei nicht Chlorophyll, sondern ein einfacherer Stoff.

Zu dem entgegengesetzten Schluss kommen Dastre und Floresco [29—33]. Sie finden in der Leber von Wirbellosen neben anderen Farbstoffen, die Ferrin, Cholechrom und Hämochromogen genannt werden, Hepatochlorophyll und Hepatoxanthophyll. Der grüne Farbstoff zeige die Bänder: 670—646, 611—596, 548—530, 524—507, von welchen das letzte manchmal fehlt. — Sie finden dann, dass dieser Farbstoff aus der chlorophyllhaltigen Nahrung der Thiere stammt. So ist denn wohl Enterochlorophyll als besonderer Farbstoff zu streichen, ein Resultat, zu dem auch Mac Munn [162] gelangt.

Enterohämatin (Mac Munn), siehe Helicorubin.

Enteroverdin (Lankester), vorgeschlagen statt Enterochlorophyll.

Ephyrachlorophyll (Poulton). So wird der Farbstoff des grünen Blutes der Schmetterlingsraupe von Ephyra punctaria genannt [179].

Erythrocruorin (Lankester), siehe Chlorocruorin.

Federfarbstoffe siehe unter Araroth, Paradiseofulvin, Picofulvin, Psittacofulvin, Turacin, Turacobrunin, Turacoverdin, Zoofulvin, Zoomelanin, Pigmentum nigrum, Zoorubin, Zooverdin, Zooxanthin.

Ferrin (Dastre und Floresco) ist ein im Wasser löslicher Farbstoff der Leber, röthlich, eisenhaltig, zeigt nur Absorption an beiden Enden des Spectrums [32]. Siehe Enterochlorophyll.

Floridine (Krukenberg). Unter diesem Namen fasst Krukenberg [111] violette bis purpurrothe Farbstoffe zusammen, die in Wasser und Glycerin löslich, in den Lösungsmitteln der Lipochrome unlöslich sind, meist unter Sauerstoffabgabe in Chromogene übergehen. Beim Erhitzen entfärben sie sich. Sie zeigen Fluorescenz. Krukenberg rechnet dazu Farbstoffe aus Bugula neritina (Bugulapurpur), Hircinia variabilis, Reniera purpurea, das Hämerythrin, Farbstoffe der Korallen [120].

Der Farbstoff des Schwammes Reniera purpurea giebt ein Band 554—495, fluorescirt nur schwach violett, stärker mit Essigsäure.

Fuscin (Kühne) ist das schwarzbraune Pigment des Retina-Epithels, welches gewöhnlich Melanin genannt wird. Siehe Melanin.

Gorgonidenroth (Krukenberg). Der rothe Farbstoff von Gorgonia verrucosa, der in allen Lösungsmitteln der Lipochrome löslich ist, zeigt keine Absorptionsbänder, giebt nicht die farbigen Lipochromreactionen [109].

Hämatochrom (Cohn). In Haematococcus pluvialis hat Cohn einen rothen Farbstoff gefunden, welcher nach Zopf (Biolog. Centrbl. **15.** p. 417—427, 1895) ein Carotin ist.

Hämatoluteïn ist von Piccolo und Lieben [178] für Luteïn aus den corpora lutea der Kuh eingeführt; sie nennen den Stoff auch Luteohämatoïdin.

Hämatoporphyrin. Dieses Product des Blutfarbstoffes findet sich vielfach im Thierreich. Namentlich Mac Munn bespricht solche Fälle, siehe z. B. [156, 158]. Ueber das Spectrum siehe pag. 129.

Hämerythrin (Krukenberg). Sipunculus nudus hat hell rosa Blut, welches sich durch den Sauerstoff der Luft roth färbt. Krukenberg [94] nennt den rothen Farbstoff Hämerythrin, den im Blute ursprünglich vorhandenen Stoff Hämerythrogen. Denselben Stoff hatte vorher Schwalbe [192a] bei Phascolosoma elongatum gefunden. Das Pigment zeigt nach Krukenberg keine Absorptionsstreifen, was Kobert [89] und Velichi [202] bestätigten. Benham [7] meint, dass die Annelide Magelona dasselbe Pigment im Blute enthalte.

Hämochromogen (Dastre und Floresco). Ein wasserlösliches Pigment der Leber von Wirbellosen wird von Dastre und Floresco [29—33] so bebezeichnet. Es hat zwei Absorptionsstreifen zwischen D und F, die durch Säuren zum Verschwinden gebracht werden. Sorby [197] findet in der Galle von Helix aspersa einen Farbstoff, der zwei Bänder bei 564.5 und 532 zeigt, also sehr ähnlich Hämatin. Das wird wohl das gleiche Pigment sein.

Hämocyanin (Fredericq). Harless [75] fand zuerst, dass das Blut von Helix pomatia und von Eledone sich an der Luft blau färbe und Kupfer enthalte. Dasselbe ist seitdem bei sehr vielen Thieren beobachtet, und es existiert eine umfangreiche Litteratur über den Farbstoff, welche man bei Fürth [47] ziemlich vollständig findet. Ich erwähne nur einen kleinen Theil derselben: Genth [52] constatirt blaue Farbe und Kupfergehalt bei der Krabbe Limulus cyclops, Schlossberger [185] bei Sepia und Octopus. Dann folgen Bert [8a], Rabuteau und Papillon [181], Jolyet und Regnard [87]. Sehr eingehende Studien macht Fredericq [43—45], welcher den Namen einführt, Krukenberg [94], Halliburton [74] Mac Munn [155], Heim [77]. Aus neuerer Zeit nenne ich Henze [80], Kobert [89], denen die krystallinische Darstellung gelungen ist. Der Farbstoff ist eine respiratorische Albuminverbindung, d. h. er verbindet

sich leicht mit Sauerstoff und giebt ihn leicht ab, wie Hämoglobin. In der reducirten Form ist er farblos, in der oxydirten blau; man hat sie als Hämocyanin und Oxyhämocyanin bezeichnet. Er ist in Wasser und Alcalien löslich, unlöslich in Alcohol, Aether u. s. w. Die blauen Lösungen zeigen keine Absorptionsbänder, sondern absorbiren nur Orange, Gelb und die erste Hälfte des Grün.

Hämoglobin. Das Blut der Wirbeltiere oder seine Derivate finden sich auch bei zahlreichen niederen Thieren. Es ist nicht meine Aufgabe, dies näher zu verfolgen. Siehe dafür Fürth [47].

Hämorhodin (Cuénot). Das Blut von Aplysia depilans ist nach Cuénot [28] rosenroth, der Farbstoff erhält obigen Namen.

Helicorubin (Krukenberg). Die Weinbergschnecke, Helix pomatia, enthält beim Winterschlaf im Darm einen orangerothen Farbstoff, was zuerst Sorby [197] bemerkte. Krukenberg [107] nennt das Pigment Helicorubin. In alcalischem Zustand zeigt es zwei Bänder, etwa 584—562 und 544—525. — Sorby [197] giebt für die Lage der Bänder 564.5, 532 an; er meint, der Körper könne durch Oxydation in normales Hämatin umgewandelt werden, während Krukenberg die Beziehung zu Hb bestreitet. Mac Munn [154] nennt das Pigment Enterohämatin.

Hepatochlorophyll (Dastre und Floresco) siehe Enterochlorophyll.

Hepatochromate (Krukenberg). Die Farbstoffe, welche sich aus der Leber der Evertebraten ausziehen lassen, bezeichnet Krukenberg [111] mit diesem Namen. Später [120] werden sie mit Mac Munn's Enterochlorophyll identificirt. Krukenberg sagt hier, die sogen. „gelben Zellen" der Actiniden seien diesen Farbstoffen täuschend ähnlich, was Mac Munn [154] bestreitet. Miss Newbigin [174] findet bei Crustaceen, am reichlichsten bei deren Eiern, einen gelben Farbstoff, der kein Lipochrom sei, und für ein Hepatochrom gehalten wird.

Krukenberg gibt mehrere Spectralzeichnungen für Leberauszüge [93]. Als Musterspectrum führt er an [120] das des gelbgrün gefärbten alcoholischen Auszuges aus der Leber von Trochus pyramidalis. Nach der Zeichnung sind die Bänder: 688—676, 627—598, 553—539, 521—487. Das erste Band ist am stärksten und sehr scharf, dann folgt das vierte; das dritte ist sehr schwach.

Hepatoxantophyll (Dastre und Floresco), siehe Enterochlorophyll.

Hermerythrin (Griffiths) wird von Griffiths andauernd geschrieben, wenn er das Hämerythrin von Krukenberg meint.

Hippomelanin, siehe Melanin.

Hirciniapurpur (Krukenberg). Der Schwamm Hircinia variabilis enthält einen rothen Farbstoff, welcher das ausgepresste Wasser rosa färbt und ihm in verdünnter Lösung grüne, in concentrirter Lösung gelbe Fluorescenz ertheilt. Nach Krukenberg [93] zeigt die Lösung in Glycerin zwei Bänder, etwa 577—558 und 499—486, dann wachsende Absorption.

Später [111] untersucht Krukenberg genauer: der wässerige Auszug giebt nur ein Band: 566—541. Bei Zusatz von Ammoniak erscheinen: 610—592, 571—548, nach kurzer Zeit aber verschwindet das zweite Band. — Die wässerige Lösung mit Salzsäure giebt: 614—562. Ein alcoholischer Auszug aus Hircinia giebt 684—653, Absorption von 510 an. — Krukenberg rechnet den Farbstoff zu den Floridinen.

Histohämatin (Mac Munn). In den Muskeln zahlreicher Thiere, auch solcher, die kein Hb haben, findet Mac Munn [153] einen Farbstoff, den er Histohämatin nennt. Er zeige im Allgemeinen drei Bänder, darunter eines vor D, welches immer unverändert vorhanden ist, während die anderen variiren können. Als Beispiele seien gegeben: aus den Ovarien von Uraster rubens: 613—593, 569—560, 556—548.5 (Hauptband); aus Magenwand der Katze: 613—593, 569—563, 556—551.

Als eine Unterart des Histohämatins wird das Myohämatin betrachtet [157]. Vergleiche dieses und p. 144.

Hoplacanthinin (Moseley). Ein Hoplacanthus gab an Alcohol einen Farbstoff ab, der zwei Bänder zeigt: 527—518 schwach, 488—477 stark, dann wachsende Absorption, die von etwa 434 an vollständig wird. [169].

Huechys-Roth (Fumouze). Das Abdomen der Huechys sanguinea ist orangegelb. Der Farbstoff lässt sich mit kochendem Wasser ausziehen, fällt zum Theil beim Abkühlen aus; er ist löslich in Alcalien, unlöslich in Alcohol, Aether, Chloroform. [48].

Janthinin (Moseley). Alcohol zieht aus Janthina einen röthlich blauen Farbstoff, welcher stark roth fluorescirt. Die Lösung zeigt drei Bänder, nach der Figur etwa: 594—556 sehr stark, 532—527 schwach, 497—486; in Glycerin ist dasselbe Spectrum sichtbar. — Mit einem Tropfen Salzsäure wird die Farbe blassblau, es ist nur ein Band 615—572 vorhanden. — Eine angesäuerte Lösung in Aether ist prachtvoll blau, zeigt kein Band sondern absorbirt vollständig bis 543, abnehmend bis 533, und von 434 an. [169].

Kyanophan (Kühne), ein blauer Farbstoff, der nach Kühne [126] vielleicht in den Oelkugeln der Retinazapfen vorhanden ist. Vergl. Augenfarbstoffe.

Lacertofulvin (Krukenberg). Aus den gelben und grünen Theilen der Haut von Eidechsen erhält Krukenberg [105] mit Alcohol eine gelbe Lösung. Sie zeigt zwei Bänder 490—460, 454—440, durch Schatten mit der Endabsorption von etwa 420 an verbunden. In Chloroform zeigt derselbe Farbstoff: 493—470, 466—447, in Schwefelkohlenstoff: 520—495, 484—462. — Es kann wohl nicht zweifelhaft sein, dass es sich einfach um ein Luteïn handelt, obgleich Krukenberg wegen der Lage der Bänder dessen nicht sicher ist.

Lachssäure (Fremy und Valenciennes). Aus dem Muskelfleisch des Lachses ist ein röthlicher Farbstoff extrahirt und Lachssäure genannt worden. Krukenberg und Wagner [123] finden, es sei unreines Rhodophan.

In Alcohol sieht man ein Band auf F [486], in Schwefelkohlenstoff verschiebt es sich nach 527—486.

Lecitochrin (Kühne) wird der gelbe Farbstoff des Hühnereidotters von Kühne [126] genannt, welchen er an anderer Stelle [125] Ontochrin nennt. Die Zeichnung ergiebt: in Aether vor Verseifung: 481, 444, 428 (schwach): nach Verseifung: 473, 445; in Schwefelkohlenstoff: 500, 470; in Oel 489, 455.

Lepidoporphyrin (Hopkins). Der gelbe Farbstoff aus den Flügelschuppen von Gonepteryx rhamni, den Hopkins lepidotic acid genannt hat, löst sich nach ihm [86] in Mineralsäuren beim Erhitzen mit rother Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure zeigt Bänder ungefähr bei 560—532, 515—493. Dieser Farbstoff wird Lepidoporphyrin genannt; er ist auch in heissem Wasser unlöslich. In Alcalien löst er sich, zeigt dasselbe Spectrum, wird aber sehr schnell zersetzt.

Lepidopterensäure (Griffiths). Einen grünen, acide lepidoptérique benannten Stoff erhält Griffiths [63] aus Schmetterlingsflügeln und analysirt ihn.

Lepidotic acid (Hopkins). Aus den Flügeln von gelben Schmetterlingen zieht Hopkins [83] einen gelben Farbstoff mit kochendem Wasser aus. Er lässt sich mit Säure fällen, ist unlöslich in Alcohol, Aether, Chloroform. Die wässrige Lösung zeigt schöne blaue Fluorescenz. Es sei ein Abkömmling von Harnsäure. Der Stoff wird dann [84] lepidotic acid benannt, zeigt nur diffuse Absorption der kürzeren Wellen.

Leukopsin (Kühne) siehe Augenfarbstoffe.

Lichnoxanthin (Sorby). Dieser Pflanzenfarbstoff (vergl. diesen Band p. 71) soll sich unter den Farbstoffen der Eierschalen finden. Er absorbirt schwach von 590, stark von 510 an. [196].

Linacarotin (Zopf). Die Pappelkäfer Lina populi und Lina tremulae geben, wenn sie gereizt werden, aus dem Mund einen rothen Saft, der wahrscheinlich aus den Speicheldrüsen stammt. Es ist nach Zopf [214] ein Carotin, welches ein Band 515—480 zeigt, und identisch mit dem Farbstoff von Micrococcus rhodochrous Zopf ist. Derselbe Farbstoff findet sich auch in den Flügeldecken von Lina populi, Coccinella septempunctata und quinquepunctata.

Lipochrin (Kühne). Im Retina-Epithel des Frosches und Kaninchens finden sich Fettkugeln, welche einen gelben Farbstoff enthalten, den Kühne [125] Lipochrin nennt. (Vergl. Augenfarbstoffe). Er zeige in Aether: 493—467, Max. 480; 453—436; Absorption von 433 an. In Schwefelkohlenstoff: 527—495, 490—460, keine Endabsorption. — Denselben Farbstoff findet Krukenberg [104] in der Haut von Frosch, Kröte, Laubfrosch, Salamander. Er lässt sich mit Alcohol ausziehen. In dieser Lösung liegen nach Krukenberg die Bänder bei: 488—472, 455—441; in Chloroform: 503—479, 464—450; in Schwefelkohlenstoff: 522—494, 481—463, Absorption von 450 an. Zwischen den Farbstoffen der verschiedenen

Thiere sind kleine Unterschiede vorhanden. Der Farbstoff ist ein Lipochrom oder Carotin. — Auch in der Haut mehrerer Fische findet Krukenberg [106] Lipochrin.

Lipochrom (Kühne). Dies ist ein Sammelname für ausserordentlich weit verbreitete Farbstoffe des Pflanzen- und Thierreichs, die roth oder gelb gefärbt sind, meist mit Fett verbunden vorkommen und mehrere characteristische chemische Farbreactionen gemeinsam haben. Für sie hat wohl zuerst Thudichum [200] einen gemeinsamen Namen, Luteïn eingeführt; dann nimmt Krukenberg [116] auf Vorschlag Kühne's den Namen Lipochrom an. Dann schlägt Zopf [214] vor, sie nach der Farbe in Lipoxanthine und Liporhodine zu trennen, bezeichnet sie endlich alle als Carotine [214]. Je nach der Anzahl der im Spectrum auftretenden Absorptionsbänder will er sie Mono-, Di-, Tri-Carotine nennen. Später aber schlägt er die Eintheilung in Eucarotine und Carotinine vor. Alle diese Namen werden noch heute gebraucht, wobei sich aber allmählich der Name Carotin mehr einzubürgern scheint. Vergl. § 46.

Die Lipochrome sind characterisirt durch die Löslichkeit in Alcohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen, Fetten, Unlöslichkeit in Wasser. Sie lassen sich nicht verseifen, sind meist wenig haltbar, werden vom Licht gebleicht. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure färben sie blaugrün bis indigoblau, eine Lösung von Jod in Jodkalium färbt die meisten grünlich bis blau, (Schwalbe'sche Reaction)[1]. Die Bänder der Lipochrome liegen alle im kurzwelligen Theil des Spectrums, rücken selten bis ins Gelb hinein; sie liegen in den verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden, am weitesten nach dem rothen Ende meist in Schwefelkohlenstoff.

Die Blaufärbung durch Schwefelsäure ist wohl zuerst durch v. Wittich [207a] an dem Farbstoff der Euglena sanguinea beobachtet. — Thudichum [200] nimmt den Namen Luteïn von dem Vorkommen dieses Farbstoffs in den Corpora lutea; er findet sie ferner im Eigelb, Blutserum, im Fettgewebe, Butter, in Eierstockgeschwülsten, serösen Ergüssen u. s. w.[2]. — Dann folgen die Arbeiten Kühne's (125, 126) über die Farbstoffe der Retina, welche Kühne unter dem Namen Chromophane zusammenfasst und als eine Unterart der Lipochrome betrachtet.[3]) Maly [164] untersucht die Lipochrome in den Eiern von Maja squinado; Krukenberg [116, 117, 118, 120, 122] betont in besonderem Maasse die weite Verbreitung und Wichtigkeit dieser Farbstoffklasse im Thierreich, und findet sie fast überall, bei Schwämmen, Korallen, in Federn, bei Crustaceen, Echinodermen,

1) G. Schwalbe, Handbuch der ges. Augenheilkunde von Graefe und Saemisch, Bd. I p. 414 (1874).

2) Siehe auch die Arbeiten von Holm (J. f. prakt. Chem. 100. p. 42—148 (1867) und Städeler (ibid. p. 148—150 (1867).

3) Siehe auch Capranica, Accad. dei Lincei, Memorie (3) 1. 2. p. 639—648 (1877).

Würmern, Mollusken, Insecten. Die weite Verbreitung auch im Pflanzenreich hatte schon Thudichum angegeben; sie wird dann besonders von Zopf in vielen Arbeiten hervorgehoben (siehe das Kapitel über Pflanzenfarbstoffe); endlich wäre Kohl [1]) zu erwähnen, dessen Buch sich ebenfalls in erster Linie mit dem pflanzlichen Vorkommen beschäftigt.

Aus neuester Zeit wäre noch eine Arbeit von Marchlewski [165] zu nennen, der auf eine mögliche Verwandtschaft von Lipochromen mit Hb und Chlorophyll hinweist. Nach Pechmann condensirt sich Maleïnsäureanhydrid mit Kohlenwasserstoffen bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid, und liefert dabei Ketonsäuren, die unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel in Farbstoffe übergehen. Diese haben grosse Aehnlichkeit mit Lipochromen: sie färben sich mit Schwefelsäure blau und zeigen ähnliche Absorptionsbanden. Wenn damit einerseits die Beziehung der Lipochrome zu Maleïnsäure möglich erscheint, so zeigten andererseits Nencki, Zaleski und Marchlewski, dass aus Hb und Chlorophyll 3-Methyl-4-n-propyl-pyrrol gewonnen werden könne, und Küster fand, dass Hämopyrrol zu Methyl-n-propyl-Maleïnsäure oxydiert werden könne.

Wenn so zweifellos die Wichtigkeit und das häufige Vorkommen der Lipochrome festgestellt ist, so hat doch andererseits die Einführung dieses Namens, wie mir scheint, auch einiges Unheil angerichtet. Man begnügt sich vielfach damit, wenn ein gelblicher Farbstoff Bänder im Blau zeigt, und mit Schwefelsäure sich blau färbt, zu sagen, es ist ein Lipochrom, während dieser Sammelname doch nichts anderes aussagt, als das Vorhandensein einiger characteristischer Erscheinungen. Eine Hauptaufgabe der Forschung, nämlich die Unterschiede der einzelnen Lipochrome genauer festzustellen, ihre chemische Zusammensetzung zu ermitteln und zu vergleichen, wird darüber vernachlässigt. Nur Zopf ist etwas weiter eingedrungen, indem er die Unterabtheilungen bei den Carotinen einführte.

Angaben über Spectren von Lipochromen unterlasse ich hier. Die ein bis drei oder gar vier Bänder können je nach dem besonderen Farbstoff und dem Lösungsmittel überall zwischen etwa 550 und 400 liegen; wahrscheinlich wird auch die Anwesenheit anderer verunreinigender Stoffe die Lage beeinflussen. Eine grosse Anzahl von Spectralzeichnungen findet man in den oben angeführten Abhandlungen von Krukenberg für unbenannte Farbstoffe, und auch bei vielen in diesem Verzeichnis angeführten benannten Stoffen ist bemerkt, dass es sich um ein Lipochrom handle.

Lipochromogen (Krukenberg). Krukenberg [116] findet, dass die grüne Schale von Virbius viridis durch Säure oder Alcohol roth wird, ebenso grüne und blaue Schalen anderer Krebse. Der rothe Farbstoff wird für ein Lipochrom gehalten, daher die grünen und blauen Lipochromogen genannt. Die alcoholische Lösung des rothen Pigments von Virbius giebt

1) F. G. Kohl, Untersuchungen über das Carotin, Leipzig 1902, bei Bornträger.

ein Band 490—470; der Verdampfungsrückstand davon in Aether: 485—470, 453—440, in Schwefelkohlenstoff: 512—486, 476—462.

Lipochromoid (Krukenberg). Unter diesem Namen versteht Krukenberg [122] Farbstoffe, die mit den Lipochromen einzelne Eigenschaften gemein haben, andere, namentlich Löslichkeitsverhältnisse, nicht. Sie sollen namentlich in den Stämmen von Gorgoniden und den Gehäusen von Mollusken vorkommen, durch langes Stehen im gelösten Zustand aus Lipochromen entstehen und in Melanoïde übergehen. Es handelt sich wohl mehr um einen Namen als um definirte Stoffe.

Lipocyanin wird mitunter der durch Schwefelsäure aus Lipochromen entstehende blaue Farbstoff genannt.

Liporhodin (Zopf) hat Zopf [213] die rothen Carotine oder Lipochrome genannt.

Lipoxanthin (Zopf), Name für die gelben Carotine oder Lipochrome.

Luteïn (Thudichum) siehe Lipochrom. Unter Luteïn versteht man auch speciell den Farbstoff der Corpora lutea. Für dessen Spectrum giebt z. B. Kühne [125] in Aether: 493—466, Max. 474; 461—440, Max. 447; Absorption von 438 an. In Schwefelkohlenstoff: 528—494, 494—460, von 400 an.

Maly [164] will das Luteïn aus den Eiern der Seespinne, Maja squinado, darstellen. Er findet dabei, dass es aus einem rothen und gelben Farbstoff bestehe, welche er Vitellorubin und Vitelloluteïn nennt. Ersterer zeige nur ein Band auf F (= 486), der zweite eins auf F, ein zweites bei F½G (= 458).

Luteohämatoïdin (Piccolo und Lieben). Name für Lipochrom [178].

Marennin wird der grüne Farbstoff mancher Austern genannt. Siehe darüber Fürth [47] p. 530.

Melanin ist ein Sammelname für eine grosse Anzahl brauner bis schwarzer Stoffe, die weit verbreitet sind; sie sind unlöslich in Alcohol, Wasser, Säuren, schwer löslich in Alcalien. Die Lösungen sind rothbraun bis schwarz, zeigen keine Absorptionsstreifen, sondern absorbiren im ganzen Spectrum, namentlich die kürzeren Wellen. — Als Melanin werden gerechnet: die Farbstoffe der dunklen Haare, der Negerhaut, der schwarze Farbstoff der Chorioidea, der Farbstoff der Tintenfische, die Sepia, die schwarze Farbe vieler Muschelschalen und Federn. Ferner kommt das Melanin in pathologischem Harn, in melanotischen Geschwülsten, beim Melanosarkom u. s. w. vor. Die Litteratur über Melanin ist äusserst umfangreich; sie behandelt theils das Vorkommen und die Eigenschaften des Pigments, theils seine chemische Zusammensetzung und seine Bildung im Körper. Berdez und Nencki nennen das Melanin aus melanotischen Sarkomen des Menschen Phymatorhusin, aus denen des Pferdes Hippomelanin. Hodgkinson und Sorby nennen das Melanin schwarzer Haare pigmentum nigrum, Kühne nennt das der Retina Fuscin. Ich mache im Folgenden einige Litteraturangaben:

Baumgarten, Arch. d. Heilkunde. 16. p. 270 (1867). — J. Berdez und M. Nencki, Arch. f. exper. Pathol. 20. p. 346—361 (1886). — P. Bert, C. R. 65. p. 300—303 (1867). — B. Bizio, Schweigger J. 45. p. 128—149 (1825). — Block, Arch. d. Heilkunde. 16. p. 412 (1868). — A. Bogdanow, C. R. 46. p. 780—781 (1858). — Bolze, Prager Vierteljahrsschr. f. prakt. Heilkde. 2. p. 140 (1858). — H. Braconnot, Ann. chim. et phys. (2) 29. p. 252—260 (1825). — J. Brandl und L. Pfeiffer, Zs. f. Biologie. 26. p. 348—376 (1889). — Sh. Delépine, J. of Physiol. 11. Proc. p. 27—34 (1890). — Desfosses et Variot, Gaz. méd. 1881. p. 147*; Maly Jahresber. f. Thierchemie. 11. p. 374 (1881). — W. Dressler, Prager Vierteljahrschr. f. prakt. Heilkde. 101. p. 59—68 (1869). — C. J. Eberth, Virchow Arch. f. pathol. Anat. 58. p. 58—64 (1873). — Eiselt, Prager Vierteljahrschr. f. prakt. Heilkde. 70. p. 87—113 (1861), 76. p. 26—58 (1862). — Finkler, Centrbl. f. klin. Med. 1. p. 17—20 (1880). — F. P. Floyd, J. chem. soc. 1. p. 329 (1877). — O. v. Fürth u. H. Schneider, Zs. f. ges. Biochem. 1. p. 229—241 (1901). — F. Ganghofner und A. Přibram, Prager Vierteljahrschr. f. prakt. Heilkde. 130. p. 77—100 (1876). — C. Gessard, C. R. 136. p. 631—632, 1086—1088 (1903). — P. Girod, C. R. 93. p. 96—99 (1881), Arch. zool. expér. et gén. 10. p. 1—100 (1882). — L. Gmelin, Schweigger Arch. 10. p. 507—547 (1814). — C. Gussenbauer, Virchow Arch. f. pathol. Anat. 63. p. 322—355 (1875). — F. Heim, Thèse de la faculté des sc. de Paris, 1892*. — Hensen und Nölke, Deutsch. Arch. f. klin. Mediz. 62. p. 347—577 (1899). — J. Hirschberg, Arch. f. Ophthalm. 29, I. p. 1—12 (1883); Virchow Arch. f. pathol. Anat. 51. p. 505—519 (1870). — E. Hirschfeld, Zs. f. physiol. Chem. 13. p. 407—431 (1889). — W. R. Hodgkinson and H. C. Sorby, J. chem. soc. 31. p. 427 (1877). — A. Hosäus, Arch. f. Pharmacie (2) 120. p. 27—34 (1864). — W. Jones, Amer. J. of physiol. 2. p. 380—393 (1899)*. — G. Kemp, Schweigger J. 9. p. 371—374 (1813). — Kreusler, Zs. f. analyt. Chem. 14. p. 445 (1885). — W. Kühne, J. of Physiology. 1. p. 189—192 (1878). — Fr. W. Krukenberg, Centrbl. f. medic. Wiss. 21. p. 785—788 (1883). — Landerer, Vierteljahrschr. f. prakt. Pharmacie. 4. p. 512 (1855)*. — H. Landolt, Zs. f. physiol. Chem. 28. p. 192—210 (1899). — Landwehr, Sitzber. d. physik.-med. Ges. zu Würzburg 1887. p. 81—84. — Th. Langhans, Virchow Arch. f. pathol. Anat. 49. p. 117—126 (1870). — W. Manz, Arch. f. Ophthalm. 17, II. p. 204—227 (1871). — K. Mays Arch. f. Ophthalm. 39, III. p. 89—95 (1893). — M. Miura, Virchow Arch. f. pathol. Anat. 107. p. 250—259 (1887). — K. A. H. Mörner, Zs. f. physiol. Chem. 11. p. 66—141 (1887). — M. Nencki, Ber. chem. Ges. 28, I. p. 560—567 (1895). — M. Nencki und N. Sieber, Arch. f. experim. Pathol. 24. p. 17—26 (1888). — Nepveu, Gaz. méd. de Paris 1872. p. 335, 384. — M. Perls, Virchow Arch. f. pathol. Anat. 39. p. 42—48 (1867). — P. Plósz, Zs. f. physiol. Chem. 8. p. 85—94 (1883). — G. Pouchet, C. R. soc. biolog. (9) 3. p. 241—242 (1891). — A. Přibram, Prager Vierteljahrschr. f. prakt. Heilkde. 88. p. 16—22 (1865). — Prout, Schweigger J. 36. p. 188—189 (1822). — B. Rosow, Arch. f. Ophthalm. 9, III. p. 63—86 (1863). — J. Scherer, Liebig's Ann. 40. p. 1—64 (1864), p. 63. — J. Scherl, Arch. f. Ophthalm. 39, II. p. 130—174 (1893). — O. Schmiedeberg, Arch. f. experim. Pathol. 39. p. 1—84 (1897). — Ch. Schmitt, C. R. soc. Biolog. 56. p. 678—680 (1904). — Fr. N. Schulz, Ergebnisse der Physiologie. 1. p. 505—531 (1902). — Schwarzenbach, Vierteljahrschr. f. prakt. Pharmac. 11. p. 34—36 (1862). — N. Sieber, Arch. f. experim. Pathol. 20. p. 362—367 (1886). — Stevenson, Guy's Hospital Reports 13. p. 407 (1868)*. — Stiller, Arch. f. klin. Medic. 16. p. 415 (1875)*. — J. C. Strahl, Müller Arch. f. Anat., Physiol. 1848. p. 337—352. — J. L. W. Thudichum, J. f. prakt. Chem. 104. p. 257—283 (1868). — R. Virchow, Virchow Arch. f. pathol. Anat. 1. p. 379—402, 407—491 (1848). — A. Vossius, Arch. f. Ophthalm. 31, II. p. 161—202 (1885). — M. Wallach, Virchow Arch. f. pathol. Anat. 119. p. 175—176 (1890). — Weisser, Dissert. Berlin 1876*. — G. Wetzel, Zs. f. physiol. Chem. 29. p. 386—410 (1900). — A. Wiegand, Arch. f. Ophthalm. 29, IV. p. 1—30 (1883). — H. Wolff, Hofmeister Beiträge zur Physiol. 5. p. 475—488 (1904). — A. Zeller, Arch. f. klin. Chirurgie. 29. p. 245—253 (1883). — E. Zdarek und R. v. Zeynek, Zs. f. physiol. Chem. 36. p. 493—497 (1902). — L. v. Zumbusch, Zs. f. physiol. Chem. 36. p. 511—524 (1902).

Melanoïde (Krukenberg). So nennt Krukenberg [121a, 122 p. 90] Stoffe, die zwischen den Lipochromen und Melaninen stehen sollen, in den Stämmen von Gorgoniden und Gehäusen von Mollusken vorkommen.

Melanoïdine (Schmiedeberg). Wenn man Eiweisssubstanzen mit **Mineral**säuren erhitzt, färben sie sich roth, dann dunkler und es fallen **schwarz**braune Flocken; diese nennt Schmiedeberg[1]) Melanoïdine.

Melansäure (Prout), melanic acid, auch Melaninsäure genannt, erzeugt nach Prout[2]) den dunklen Harn. Wetzel [206] meint, dieser Stoff färbe die Mytilusschalen schwarz.

Metachlorophyll (Poulton). Die Raupen von Schmetterlingen besitzen grünes Blut, welches nach Poulton [179] von der Nahrung stammt und Metachlorophyll genannt wird, da es modificirtes Cp sei. Ich kann nicht finden, dass die Angaben von Poulton sehr überzeugend wirken. So findet er bei Papilio Meticulosa die Absorption: 685—645, 615—590, 510—478, dann Schatten, von 431 an volle Absorption. Bei anderen Raupen: 710—645, Schatten, 605—580, 520—482, Schatten, Absorption von 420 an. — 700—645, Schatten von 510 an, volle Absorption von 500 an. — 503—480, 4675—450, 430—420. Aehnliche Spectra zeigen auch gelbes und rothbraunes Blut anderer Schmetterlingsraupen. Das Band IV des Cp tritt nie auf, obwohl das Blut sauer ist, auch fluorescirt das Blut nicht.

Myohämatin (Mac Munn). Dieser Farbstoff soll eine Unterart der Histohämatine bilden, in dünner Schicht gelbroth, in dicker Schicht roth sein, und sich in den Muskeln zahlreicher Thiere finden, bei allen, die gestreifte Muskeln haben. Als Beispiele für das Spectrum seien gegeben:

von Hydrophylus	613—593,	569—563,	557—548.5,
aus dem Herz von Homarus vulgaris .	613—593,	569—563,	556—550,
aus dem Herz der Katze	613—596.5	569—563,	556—550.

Es gelingt ihm nicht, den Farbstoff zu lösen und rein darzustellen. Daneben kommt manchmal sogen. modificirtes Myohämatin vor, dessen Spectrum z. B. bei Lucanus cervus zu 557—548.5, 532—516 angegeben wird, bei Bombus terrestris zu 556—550, 532—513(?) [153].

In einer späteren Abhandlung [157] spricht Mac Munn von reducirtem Myohämatin, welches, aus dem Taubenmuskel erhalten, zeige: 625—610, 553.5—547 (Hauptband), 526—514. — Wenn die erste Lösung eines Muskels concentrirt werde, so sehe man die Bänder: 589—571, 553.5—545, ein drittes unbestimmtes Band. Dies sei modificirtes Myohämatin. Aus ihm gelingt die Darstellung von Htporphyrin.

Ich muss gestehen, dass mir die Unterschiede zwischen Histoht und Myoht, sowie die Bedeutung dieser Stoffe aus den Arbeiten von Mac Munn nicht klar geworden ist. Dass ihre Existenz vielfach angezweifelt wird, habe ich bei den Blutfarbstoffen unter Myoht besprochen, kann aber auch keinen Beweis für die Nichtexistenz finden. Ich habe nur eine Notiz gefunden, deren Autor sich für Mac Munn ausspricht; sie ist aber zu kurz, als dass man daraus etwas entnehmen könnte.[3]).

1) O. Schmiedeberg, Arch. f. experim. Pathol. **39**. p. 1—84 (1897).
2) Prout, Schweigger J. **36**. p. 188—189 (1822).
3) Copemann, J. of physiol. **11**. Proc. p. 27 (1890).

Ontochrin (Kühne) wird das Luteïn des Eigelb von Kühne [126] genannt. Nach ihm zeigt der fettfreie Farbstoff in Aether: 489—465, Max. 474; 465—436, Max. 447; Absorption von 436 an. Dasselbe in Schwefelkohlenstoff: 526—493, Max. 500; 489—463, Max. 470; Absorption von 430 an. Vergl. Lecitochrin.

Oochlorin (Krukenberg). In Vogeleierschalen fand Sorby [196] einen Farbstoff, den er Gelbes Ooxanthin nennt, während Krukenberg [121] dafür den Namen Oochlorin einführt. Der Farbstoff ist löslich in absolutem Alcohol, zeigt keine Bänder, sondern nur Absorption von 500 an. Er wird nach Sorby durch Säuren zersetzt, nach Krukenberg nicht.

Oocyan (Sorby). In Vogeleierschalen findet Sorby [196] einen blauen Farbstoff, der sich leicht durch Alcohol ausziehen lässt. Das Spectrum giebt nach der Zeichnung Absorption bis 573 und von 452 an.

Daneben kommt noch ein zweiter blauer Farbstoff vor, der weniger leicht löslich in Alcohol ist und gebändertes Oocyan (banded oocyan) genannt wird. Das Spectrum zeigt: ein Band 670—635, Absorption von 452 an. Bei Zusatz von Salzsäure entsteht bei banded oocyan noch ein Absorptionsstreif hinter C. — Beide Oocyane werden bei Zusatz von Salzsäure und Kaliumnitrit orangegelb und geben dann das Spectrum: Band 510—482 (Max. 497), dann wachsende Absorption.

Bei Oocyan entsteht aber vorher noch ein Zwischenproduct.

Krukenberg [121] erklärt beide Oocyane für identisch; es sei Biliverdin (?). Die alcoholische Lösung absorbire bis 631 und von 532 an. Bei Zusatz von Salpetersäure ziehen sich die Grenzen nach 690 und 450 zurück, es erscheint ein schwaches Band 620—598; nach einiger Zeit ist es sehr stark geworden, 634—552 und ein zweites starkes 518—448 aufgetreten. Noch später verschwindet das erste Band.

Oorhodeïn (Sorby) ist nach Sorby [196] der wichtigste Farbstoff der Vogeleierschalen. Er löst sich mit grüner Farbe in angesäuertem Alcohol. Sorby giebt Spectralzeichnungen für stark saure Lösung: 604, 580, 557; für nahezu neutrale Lösung: 630, 602, 578, 539, 504; für festen neutralen Zustand: 655—630, 605—585, 565—530, dann gleichmässige Absorption bis 510, dann wachsende. Sorby vergleicht den Farbstoff mit Hämatoporphyrin; dem stimmt Krukenberg bei. — Schon vorher hatte Wicke [207] diesen Farbstoff, ebenso Oocyan, in unreinem Zustand erhalten. — Dann beschäftigt sich Liebermann [143] mit diesen Pigmenten. Er findet in stark saurer Lösung zwei Bänder, etwa (nach der Zeichnung) 572—562, 542—525; in schwach saurer oder alcalischer Lösung: 670—655, 629—615, 589—566, 543—536, 520—494. Wicke hatte angenommen, es handle sich um Gallenfarbstoffe, was Liebermann bezweifelt.

Krukenberg [121] findet, der Farbstoff löse sich auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, immer mit rother Fluorescenz. Er giebt folgende Spectra: in stark saurer Lösung Bänder 608—

592, 565—543. Bei Zusatz von salpetriger Salpetersäure wurden zunächst die Bänder schmaler, 610—596 und 569—552, dann wird das erste Band sehr schwach. In schwach saurer oder fast neutraler Lösung sieht man 4 Bänder: 622—604, 590—552, 547—532, 513—496, von welchen nur das zweite Band stark ist. Das erste Band ist sehr variabel, fehlt manchmal ganz; das zweite erscheint manchmal als Doppelband, indem die erste Hälfte 590—569 schwach, die zweite Hälfte stark ist. Wird die salzsaure wässrige Lösung von Oorhodeïn mit Ammoniak versetzt, so entsteht eine Fällung, welche in Suspension zeigt: 702—678, 650—630, 607—574, 561—541, 530—504. Das dritte Band ist das stärkste, dann folgt das fünfte. Wird der Niederschlag in Alcohol und Chloroform gelöst, so sieht man die Bänder: 635—629, 589—565, 552—532, 520—496. Das Band 670 bis 655 von Liebermann gehöre vielleicht zu einem anderen Farbstoff. Mit viel Ammoniak fällt der Farbstoff aus; er zeigt dann in reflectirtem Licht die Bänder stark nach Roth verschoben; so erkläre sich wahrscheinlich das dritte Spectrum von Sorby.

Ooxanthin (Sorby) Sorby [196] findet in den Vogeleierschalen zwei Farbstoffe, welche er gelbes und rothes Ooxanthin nennt (yellow and rufous ooxanthine). Ersteres nennt Krukenberg [121] Oochlorin (siehe dort), letzteres Ooxanthin. Die Lösung des bräunlichen Farbstoffs zeigt keine Bänder, sondern absorbirt continuirlich von 550 an, der feste Farbstoff von 590 an.

Orangin (Krukenberg). In der Haut von Astropecten aurantiacus findet Krukenberg [116] ein rothes Lipochrom, welches identisch mit Vitellorubin (Maly) und Rhodophan (Kühne) sei, daneben einen gelben Farbstoff, der Orangin genannt wird. Es ist ein Lipochrom, welches nach der Zeichnung die Bänder besitzt: in Alcohol: 486—464, 457—442; in Petroläther: 483—465, 450—437; in Chloroform: 501—476, 462—444; in Schwefelkohlenstoff: 518—492, 478—473. Mac Munn [160] findet in der Haut von Goniaster equestris einen Farbstoff, der dem Orangin ähnlich sei; er sieht in Alcohol: 503—471, 462—443, in Chloroform: 505—478, 474—449, in Aether: 503—471, 462—441. Heim [76] macht zu den Pigmenten in der Haut von Astropecten folgende Angaben: er findet Thiere, die ziegelroth, andere, die violett gefärbt sind. Der violette Farbstoff löst sich in Wasser, der rothe in Alcohol, Aether, Fetten, CS_2. Der rothe Farbstoff färbt sich mit Schwefelsäure blau, mit Salpetersäure grün, ist also ein Lipochrom. Der violette Farbstoff gehört wahrscheinlich zur Alge Rytiphlaea tinctoria. Schwefelsäure entfärbt ihn, Essigsäure macht rosa, rauchende Salpetersäure schwach grün. Mit Tanninsäure erhält man violette Fällung, mit Ammoniak lachsfarbige, mit Kali- oder Natronlauge prachtvoll rothe.

Papillinofulvin (Krukenberg). Die Spongie Papillina suberea giebt an Alcohol einen gelben Farbstoff, ein Lipochrom, ab, welches nach Krukenberg [117] zeigt: in Alcohol: 486—468, 456—443; in Chloroform: 498—478,

461—451; in Schwefelkohlenstoff: 516—497, 490—474. Ganz ähnliche Spectren erhält man, wenn der alcoholische Auszug verseift wird, daraus der Farbstoff mit Petroläther ausgezogen wird. Krukenberg giebt Zeichnungen.

Paradiseofulvin (Krukenberg). Aus den Kopffedern von Paradisea papuana und anderen erhält Krukenberg [103] diesen gelben Farbstoff, der keine Absorptionsbänder zeigt.

Pelageïn (Griffiths und Platt), ein violetter Farbstoff der Meduse Pelagia, ohne Absorptionsstreifen [70].

Pentacrinin (Moseley). In verschiedenen Arten des genus Pentacrinus findet Moseley [169] zwei rothe Farbstoffe; der eine findet sich bei vielen Arten und wird purpur Pentacrinin genannt, der andere nur bei einer Art, rothes Pentacrinin. Purpur Pentacrinin kann durch Alcohol der Haut des Thieres entzogen werden. Es zeigt dann drei Bänder, welche nach der kleinen Zeichnung sind etwa: 600—587, 560—548, 518—486. Das erste Band ist das stärkste, das zweite ist vom rothen Rande an abschattirt. In concentrirter Lösung sieht man: 628—604 schwach, 604—587 stark, 560—548, Absorption von 510 an. — Wird die Lösung alcalisch gemacht, so wird sie blau-grün und giebt etwa: 710—687 stark, 636—589 schwach, 518—486, Absorption von 435 an. Diese Lösung fluorescirt schwach roth. Sauer gemacht giebt sie wieder das erste Spectrum. — Durch vorsichtiges Neutralisiren kann man eine Kombination beider Spectra erhalten.

Durch Verdunsten der sauren alcoholischen Lösung erhält man das Pentacrinin als amorphes dunkelviolettes Pulver, welches in angesäuertem Alcohol das erste Spectrum liefert.

Der frische Farbstoff ist auch theilweise löslich in Wasser, und giebt das neutrale Spectrum.

Rothes (pink) Pentacrinin zeigt nur ein Band, 527—468, nach Blau hin abschattirt, Absorption bis etwa 680. In concentrirterer Schicht wird von 527 an alles absorbirt. Ammoniak macht die Lösung nicht grün, sondern schwächt nur das Band oder lässt es verschwinden.

Mac Munn [154] findet in Sagartia parasitica einen Farbstoff, der dem purpur Pentacrinin sehr ähnlich sei.

Phyllodocegrün (Mac Munn). Phyllodoce giebt an Alcohol und Aether einen grünen Farbstoff, der ein unscharfes Band im Anfang des Grün und Absorption des Ultraviolett zeigt [160].

Phylloerythrin (Marchlewski) gehört eigentlich zu den Pflanzenfarbstoffen. Marchlewski [166] erhält den Körper in dunkelbraunen Krystallen aus den Excrementen der Kuh. In Chloroform ist es mit kirschrother Farbe löslich, zeigt: 642—640 (sehr schwach) 606—581, 577—557, 536 bis 515. Das dritte Band ist am stärksten. In Eisessig sieht man: bei 640, 604—585, 576—558, 531—518. Mit Salzsäure wird die Farbe blau-violett,

die Bänder sind: 625—619, 615—601, 584—556, bis 536. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Stoff grasgrün, zeigt schlecht ausgebildete Bänder, zwei im Violett, vor und hinter der Kaliumlinie 4045. — Eine Doppelverbindung mit essigsaurem Zink ist grün, roth in durchfallendem Licht, zeigt: 628—603, 575—559, 533—517. Marchlewski meint, die Substanz stehe dem Phylloporphyrin nahe.

Später findet Marchlewski[1]), dass sein Farbstoff identisch mit Cholehämatin sei. Von reineren Präparaten erhält er die Spectra:

Cholehämatin: I. 637—?, II. 603—580, III. 570—558, IV. 530—515
Phylloerythrin: I. 637—?, II. 604—582, III. 572—559, IV. 532—517

Daneben hat freilich Cholehämatin noch ein fünftes Band 504—484, und beide zwei Bänder bei $K\beta$ (4045) in etwas verschiedener Lage; doch sind beide Stoffe nicht ganz rein.

Dann erhält Marchlewski[2]) eine Probe des Bilipurpurin von Loebisch und Fischler, die sich identisch mit Phylloerythrin und auch mit Cholehämatin erweist: die Spectra sind identisch in Eisessig, in Eisessig mit Salzsäure, in Chloroform, ebenso Verbindungen mit Zn und Cu. Endlich findet Marchlewski[3]) in der Galle eines Schafes mit Gallenfistel sein Phylloerythrin, und meint, die Namen Bilipurpurin und Cholehämatin müssten fallen, da der Farbstoff weder mit Galle noch mit Blut etwas zu thun habe.

Picofulvin (Krukenberg). Aus den grünen Federn des Spechtes, picus viridis. kann man mit Alcohol einen gelben Farbstoff erhalten, ebenso mit Aether, Chloroform, Benzol, Oelen. Es ist ein Lipochrom, dessen Bänder liegen: in Alcohol etwa 460—442, 431—416; in Chloroform: 470—453, 438—426; in Schwefelkohlenstoff: 490—472, 456—445; das letzte Band ist mit der Endabsorption durch Schatten verbunden (103, 118).

Pigmentum nigrum nennen Hodgkinson und Sorby [82] das Melanin der schwarzen Haare und Federn.

Pinnaglobin (Griffiths), siehe Achroglobine.

Polyperythrin (Moseley). Bei zahlreichen Steinkorallen, Actinien, Polypen und Quallen fand Moseley [169] einen dunkelrothen Farbstoff, den er Polyperythrin nannte. Die frische Haut der Thiere zeigt drei Bänder, nach der kleinen Zeichnung etwa 658—640, 598—589, 542—532, Absorption von 495 an. Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser, Glycerin, Alcohol, Aether, starken Alcalien, löslich in Wasser oder Alcohol mit Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure. Die Lösung fluorescirt grün, zeigt zwei Bänder: etwa bei 594 und 564, die in concentrirterer Lösung zu einem breiten

1) L. Marchlewski, Ueber die Wahrscheinlichkeit der Identität des Phylloerythrins und Cholehämatins. Zs. f. physiol. Chem. **43**. p. 207—210 (1904).

2) L. Marchlewski, Die Identität des Cholehämatins, Bilipurpurins und Phylloerythrins. Zs. f. physiol. Chem. **43**. p. 464—468 (1904).

3) L. Marchlewski, Ueber den Ursprung des Cholehämatins (Bilipurpurins). Zs. f. physiol. Chem. **45**. p. 466—467 (1905).

Band zusammenfliessen. — Später findet Mac Munn [156] denselben Farbstoff in der Haut von Uraster rubens, bei verschiedenen Schnecken, bei Lumbricus terrestris, und erkennt, dass es sich um Hämatoporphyrin handle. Er giebt für das Spectrum von Moseley's Polyperythrin: 659—633, 603—581, Schatten 573—566, 552—532, 504—481 (?). In einer späteren Abhandlung stellt er [158] folgende Messungen zusammen: in angesäuerter Lösung von

Hämatoporphyrin aus Schafblut . .	605 —591,	583 —576,	567.5—542
Farbstoff von Solecurtus strigillatus	607.5—593,	585 —576,	567.5—542
„ „ Uraster rubens . . .	607 —591,	283.5—576,	566 —545.5
„ „ Schnecken	600 —591,	582 —572,	561.5—547
„ „ Lumbricus	603 —591,	583 —575,	567.5—542

Proteïnochrom (Stadelmann). Unter den tryptischen Spaltungsproducten des Eiweiss wurde ein eigenthümliches Chromogen gefunden, welches in saurer Lösung mit Chlor- oder Bromwasser violette Farbstoffe bildet. Stadelmann [198] nannte den Körper Proteïnochromogen, die farbigen Producte Proteïnochrom, Neumeister [1]) Tryptophan. Das reine Chromogen ist noch nicht dargestellt, dagegen mehrfach die farbigen Verbindungen. Spectroscopische Angaben macht Stadelmann. Beitler [2]) findet bei der Bromverbindung in Alcohol ein verwaschenes Band 582—484, wovon 571—532 stärker ist. Mit Salzsäure wird das Band schärfer: 571—544; in verdünnter Natronlauge liegt das Band 576—551. Chloroproteïnochrom in verdünntem Alcohol ist roth, fluorescirt kupferfarbig; nach längerem Stehen wird die Farbe mehr violett, die Fluorescenz grünlich. Die Lösung zeigt ein Band 576—584. Mit Salzsäure liegt das Band bei 544—528. Nimmt man ein Gemisch von Alcohol und Aether, so erhält man zwei Bänder: 576—564, 522—509. In Natronlauge ist die Lösung roth, wird aber bald braun, zeigt ein Band 576—544.

Nencki [3]) findet eine rothe Bromverbindung mit Band im Grünen, und einen braune, die die kürzeren Wellen absorbirt. Sie sei sehr ähnlich zusammengesetzt wie die Melanine. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Pyrrol, dann Skatol und Indol. Vielleicht sei das durch Pankreasverdauung aus Eiweiss entstehende Proteïnochromogen die Muttersubstanz aller thierischen Farbstoffe. Kurajeff [4]) meint, es gebe drei verschiedene Bromverbindungen [5]).

Pseudozoorubin (Krukenberg) findet sich in den Federn von Paradiesvögeln, zeigt keine Absorptionsstreifen, wird durch Schwefelsäure nicht anders gefärbt [103]. Bei 486 beginnt continuirliche Absorption.

1) R. Neumeister, Zs. f. Biologie **26** p. 324—347 (1889).

2) C. Beitler, Ber. Chem. Ges. **31**,2 p. 1604—1610 (1898).

3) M. Nencki, Ber. Chem. Ges. **28**. p. 560—567 (1895).

4) D. Kurajeff, Zs. f. physiol Chem. **26**. p. 501—512 (1899).

5) Siehe noch C. F. W. Krukenberg, Verhandl. d. physikal.-medic. Ges. Würzburg. **18**. p. 179—202 (1884); Virchow Arch. f. pathol. Anat. **101**. p. 542—571 (1885); F. C. Hopkins und S. W. Cole, Proc. Roy. Soc. **68**. p. 21—33 (1901).

Psittacofulvin (Krukenberg). Aus den Federn verschiedener Papageien erhält Krukenberg [103] nach Behandlung mit Sodalösung oder Pepsin einen alcoholischen Auszug eines gelben Farbstoffes. Er zeigt keine Absorptionsbänder, sondern continuirliche Absorption von etwa 460 an.

Punicin (Schunck) wird der Farbstoff der Purpurschnecken, der Purpur genannt. Siehe Purpur.

Purpur. Verschiedene Arten der Gattungen Murex und Purpura sondern ein Secret ab, welches schwach gelblich gefärbt ist, durch Licht — ohne Sauerstoff —, erst grün, dann purpurfarbig wird, und den Purpur der Griechen und Römer bildet. Er lässt sich mit Alcohol und Aether extrahiren, giebt nach Schunck [190] in Anilin ein Band von C bis D; in Schwefelsäure entsteht eine grüne Lösung, die mit Wasser blau wird, und ein Band zwischen D und E zeigt. Krukenberg [113] spricht von einer violettblauen wässerigen Lösung, die ein Band auf E zeigt. Weitere Angaben machen die Brüder de Negri [170]. Sie finden in einer Lösung des Farbstoffes von Murex trunculus in Chloroform, Alcohol, Aether zwei Bänder, etwa 630—580, 564—520. Nach Letellier [142] enthält das Secret von Purpura lapillus einen gelben Farbstoff, der in Aether und Kalilauge löslich ist, und zwei Chromogene, die durch das Licht in einen rothen und einen blauen Farbstoff umgewandelt werden, und zwar durch Reduction. Der Purpur in Chloroform absorbire bis 720, von 613—535, von 490 an. Die Färbung trete am schnellsten ein durch ultrarothes Licht, gar nicht durch blaues und grünes. Nach Dubois [36, 37] dagegen bildet sich der Purpur durch Einwirkung einer Zymase, welche Purpurase genannt wird, durch Einwirkung auf einen in Alcohol löslichen Stoff, den er Purpurin nennt.

Auch die Brüder de Negri finden den Farbstoff zusammengesetzt aus einem blauen und rothen, der blaue sei identisch in seinem Verhalten mit Indigo. Schon früher hatte Bizio in mir nicht zugänglichen Arbeiten den rothen und blauen Farbstoff für Indigoroth und Indigoblau erklärt. — Weiteres über diese nicht aufgeklärten Fragen siehe bei Fürth [47 p. 373], wo auch viel ältere Litteratur angegeben ist; noch reichlicher findet man sie bei de Negri.

Purpuridin (Krukenberg). Cerianthus membranaceus ist dunkelpurpurfarbig und giebt den Farbstoff leicht an ammoniakalisches Wasser ab. Krukenberg [114] nennt das Pigment Purpuridin; es fluorescirt blau, zeigt in Lösungen keine Bänder.

Pyocyanin (Fordos). Es kommt nicht selten blau gefärbter Eiter vor; der Farbstoff wurde in älterer Zeit für Berliner Blau, Vivianit, Indigo, Bilicyanin oder für eine Modification von Hämatin ausgegeben. Erst Fordos[1]) [40], stellt den Farbstoff krystallinisch her und zeigte, dass es ein neuer Farbstoff sei, der durch ein Bacterium pyocyaneum erzeugt werde. Bald darauf findet

1) Eine ältere Arbeit von Fordos: Receuil des trav. de la société d'émulation pour les sc. pharmac. 3. p. 30 (1860) ist mir nicht zugänglich.

Fordos [41] dass die Krystalle allmählich grün und gelbgrün werden. Aether löst dann gelb und giebt gelbe Krystalle, die er früher Pyoxanthin genannt hat, jetzt Pyoxanthose. Diese ist leicht löslich in Aether, Alcohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, färbt sich mit Mineralsäuren roth, mit Kali und Ammoniak violett. — Kunz [128] giebt an, der Bacillus erzeuge ausser dem blauen und grünen auch noch einen gelben Farbstoff, der nur in Wasser und Alcohol löslich sei, mit Ammoniak prachtvolle grüne Fluorescenz gebe, die kurzen Wellen continuirlich absorbire. Ernst [37a] findet, dass es zwei Arten des Bacillus pyocyaneus gebe, die er α und β nennt; β producirt den blauen Farbstoff, α den gelbgrünen, der fluorescirt. Ledderhose [141] bestätigt das, nennt α Bacillus pyofluorescens. Dann beschäftigt sich Babès [2] genauer mit dem Bacillus β. Er liefert zwei Farbstoffe:

1. Einen, der blau in alcalischer, roth in saurer Lösung ist; der blaue Farbstoff durch Chloroform entzogen werden, der rothe nicht; beide sind krystallinisch zu erhalten. Der blaue hat zwei Bänder [1]); etwa 677—534 und von 407 an. Der rothe absorbirt bis 700 und von 630 an.

2. Einen Farbstoff, der rothbraun in diffusem Licht, smaragdgrün in gebrochenem (!), löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. Er besteht abermals aus zwei Farbstoffen: der erste ist in Alcohol löslich, ist in diffusem Licht grün wie Chlorophyll, in gebrochenem (!) blau, giebt zwei Bänder: bis 630 und von 428 an. Der zweite ist in Alcohol unlöslich, die Lösung in Wasser ist orangeroth in diffusem, blaugrün in gebrochenem Licht.

Sehr zahlreiche Publikationen über den Bacillus und seine Farbstoffe liefert Gessard [2]), ohne spectrale Angaben. Er zeigt, dass die Annahme, es gebe verschiedene Racen des Bacillus, die zuerst Ernst aufgestellt hatte, falsch ist, dass es sich vielmehr nur um verschiedene Lebensbedingungen handelt; je nachdem kann der Bacillus blauen, grünen, braunen, schwarzen oder auch gar keinen Farbstoff erzeugen, Fluorescenz geben oder nicht.

Als weitere Litteratur über den Bacillus, welche aber keine spectralen Angaben enthält, führe ich noch an Chauvrin [3]), Eberth [4]), Wasserzug [5]), Lücke [6]), Radais [7]).

---

1) Ob die Wellenangaben richtig berechnet sind, kann ich nicht sagen. Der Autor giebt sie nach einer willkürlichen Scala, bei der die D-Linien auf 50 liegen; ich habe angenommen, es sei die oft benutzte Bunsen'sche Scala.

2) C. Gessard, Sur les colorations bleue et verte des linges à pansements. C. R. **94**. p. 536—538 (1882). — Sur les fonctions chromogènes du bacille pyocyanique. C. R. **110**. p. 418—420 (1890). — Nouvelles recherches sur le microbe pyocyanique. Ann. Instit. Pasteur. **4**. p. 88—102 (1890). — Des races du bacille pyocyanique, ibid. **5**. p. 65—78 (1891). — Sur la fonction fluorescigène des microbes. Ibid. **6**. p. 801—823 (1892). — Sur une nouvelle propriété du bacille pyocyanique. C. R. soc. biologique. (10) **5**. p. 1033—1035 (1898). — Variété mélanogène du bacille pyocyanique. Ann. Instit. Pasteur. **15**. p. 817—831 (1901).

3) Chauvrin, Soc. de Biologie. 1887*.

4) C. J. Eberth, Untersuchungen über Bacterien. Virchow Arch. f. pathol. Anat. **62**. p. 504—515 (1875). Anm. 5)—7) siehe nächste Seite.

Pyoxanthin, siehe Pyocyanin.

Rhodophan (Kühne) ein Lipochrom welches zuerst Kühne [125, 126] in den Farbkugeln des Auges gefunden (siehe Augenfarbstoffe), dann Krukenberg vielfach bei Thieren, z. B. als Farbstoff des Lachsfleisches [123], in der Haut von Astropecten aurantiacus [116], in den Federn der Spechte [118].

Rhodopsin (Kühne), siehe Augenfarbstoffe.

Ruficoccin ist ein Farbstoff, welchen Liebermann und v. Dorp[1]) durch Wirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Carminroth erhielten.

Rufous Ooxanthin, siehe Ooxanthin.

Scatocyanin (Schunck). Die Excremente von Pflanzenfressern enthalten nach Schunck [191] ein Chlorophyllderivat, welches Scatocyanin genannt wird. Die Lösung in Eisessig ist roth, zeigt vier Bänder, die sich nach der Figur ablesen lassen zu: 596—584, 568—556, 551—541, 527—517.

Die Lösung in Schwefelsäure ist prachtvoll grasgrün, wird beim Stehen purpurblau; sie zeigt: 670—650, 635—621, 618—608, 582—570, 563—556, von 476 an.

Schmetterlingfarbstoffe, siehe unter Ephyrachlorophyll, Lepidoporphyrin, Lepidopterensäure, Lepidotic acid, Metachlorophyll. Litteratur: Hopkins [83—86]. v. Linden [144, 145], Poulton [179, 180].

Sehgelb, Sehroth, Sehweiss (Kühne), siehe Augenfarbstoffe.

Sepia, siehe Melanin.

Sphärochlorin, Sphärorhodin, Sphäroxanthin (Talma) siehe Augenfarbstoffe.

Spongioporphyrin (Lankester). Lankester benannte so einen purpurrothen Farbstoff des Schwammes Suberites Wilsoni. Nach Mac Munn [163] löst sich der Farbstoff in Alcohol mit Salpetersäure und zeigt dann Absorption: 595—583, 577—545 (davon 574—552 dunkler). — (Nach der Zeichnung sind noch zwei Bänder, etwa 652—650 und 526—520 vorhanden.) — In Alcohol mit Salzsäure erhält man: 602—574 (593—580 dunkler), 566—556.6, 548.5—535, Absorption von 460 an. — In Wasser mit Salzsäure: 592—542 (586—547 dunkler), 533—514. Eine neutrale Lösung in Wasser giebt: 592—547 (586—552 dunkler), 538—516, wachsende Absorption von 450 an. In Glycerin löst sich ein Theil, man erhält: 586—550, 540—518. Eine alcalische Lösung zeigt: 602—552, 545—522.

Spongomelanoïdin (Rosenfeld). So wird eine melaninartige Substanz genannt, die aus Schwämmen durch Behandlung mit Salzsäure entsteht[2]).

5) E. Wasserzug, Sur la formation de la matière colorante chez le bacillus pyocyaneus. Ann. Instit. Pasteur. **1.** p. 581—591 (1888).

6) A. Lücke, Die sogenannte blaue Eiterung und ihre Ursachen. Arch. f. klin. Med. **3.** p. 135—157 (1862).

7) Radais, Sur une nouvelle race du bacille pyocyanique. C. R. soc. biol. (10) **4.** p. 808—809 (1897).

1) C. Liebermann und v. Dorp, Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs. Liebig's Ann. **163.** p. 97—120 (1872).

2) M. Rosenfeld, Ueber das Verhalten des Melanoïdins und des jodhaltigen Spongomelanoïdins im thierischen Organismus. Arch. f. experim. Pathol. **45.** p. 51—55 (1900).

Stentorin (Lankester). Das blaue Infusorium Stentor caeruleus zeigt im Microspectroscop zwei Absorptionsbänder [137]. Die Zeichnung ergiebt nur sehr ungenau: 635—616, 578—556, von 493 an. — Colasanti [23a] hält den Farbstoff für identisch mit dem der Hydromedusen, dem Cyaneïn von Krukenberg.

Tetronerythrin (Wurm). Aus der „Rose", dem rothen Fleck über dem Auge des Auerhahns und verwandter Vögel, lässt sich mit Chloroform ein Farbstoff ausziehen, den Wurm [210] Tetronerythrin nennt. Schon früher hatte Bogdanow [11] aus rothen Federn einen Farbstoff ausgezogen, den er Zooxanthin, später [13] Zooerythrin nannte. Krukenberg [96] führte dafür Zoonerythrin ein und fand, dass beide Farbstoffe identisch seien. Dieses Pigment hat eine weite Verbreitung; so fand Krukenberg dasselbe in Schwämmen, bei vielen Suberiten [93], in der Schwanzflosse des Fisches Luvarus imperialis [96], in vielen Federn [99], in der Haut von Fischen [106]. Ferner fanden es Jolyet u. Regnard [87], sowie Halliburton [74] im Blut von Krabben, Mac Munn [156] bei Seesternen. Merejkowski [167] giebt eine lange Liste von im ganzen 104 Species, bei denen Tetronerythrin vorkomme, doch scheint er verschiedene Farbstoffe als identisch angenommen zu haben [109, 160].

Die Löslichkeitsverhältnisse zeigen, dass Tetronerythrin ein Lipochrom ist; ebenso wird das bewiesen durch die Färbung mit Schwefelsäure, Salzsäure, Jodkalium, durch das Verblassen unter Einfluss des Lichtes. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst sich der Farbstoff roth, in den übrigen Mitteln orangefarbig. — Ueber das Absorptionsspectrum sind widersprechende Angaben vorhanden. Krukenberg giebt für Tetronerythrin von Suberites [93] ein Absorptionsband in Aether bei etwa 600 an, in Terpentinöl etwa bei 570; in allen späteren Abhandlungen dagegen findet er kein Band, continuirliche Absorption von etwa 525 an. Dagegen giebt Halliburton [74] ein Band etwa 515—475.

Tryptophan, siehe Proteïnochrom.

Turaceïn (Krukenberg), siehe Turacin.

Turacin (Church). Die Federn der Turakos oder Musophagiden enthalten einen merkwürdigen Farbstoff, der in Wasser löslich ist und Kupfer enthält. Church [21] hat den Farbstoff zuerst spectroscopisch untersucht und benannt; er findet ausserordentliche Aehnlichkeit des Spectrums mit dem der OHb. Lankester [131] bestreitet die Identität beider. Dann beschäftigt sich Krukenberg [99] eingehend mit dem Farbstoff. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in schwach alcalischem Wasser, gar nicht in Säuren und den Lösungsmitteln der Lipochrome. Durch Säuren kann der Farbstoff gefällt werden. Die wässrige Lösung giebt zwei Bänder, nach der Zeichnung: 580—566, 541—523, der feste Farbstoff in den Federn oder gefällt: 613—575, 565—524. — Auch Krukenberg hebt hervor, dass das Spectrum der wässrigen Lösung kaum von dem des OHb zu

unterscheiden sei. Aber weder durch Einleiten von CO_2 noch durch Zusatz von Schwefelammonium wird das Pigment verändert. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Turacin mit violetter Farbe. Das Spectrum zeigt: 587—980 (schwach), 560—536, 507—496 (schwach). Krukenberg nennt den Körper α-Turaceïn. Nach einiger Zeit aber entsteht β-Turaceïn, dessen Spectrum zeigt: 620—602, 589—550 (stärker von 575 an). Später macht Krukenberg [103] weitere Angaben. Dann giebt Church [22] genauere Messungen von Mac Munn: die Feder zeigt: 5999—597—571—5675 (die mittleren Zahlen begrenzen den dunkelsten Theil), 557—5535—529—5215; die wässrige Lösung aus der Feder: 597—575—5505—548, 540—5365—511—505, 496—475 (schwach). Wenn man den Farbstoff darstellt, ihn dann in ammoniakalischem Wasser löst, erhält man vier Bänder: 605—589, 577—573—552—547, 540—5335—521—506, 494—473. Gamgee]49] findet dann, dass noch ein Absorptionsstreif im Ultraviolett vorhanden ist, an derselben Stelle, wo Blut einen solchen zeigt, also etwa 410. — Church [23] giebt eine Analyse.

Turacobrunin (Krukenberg). Aus den metallisch schillernden Federn von Corythaix albicristata erhält Krukenberg [103] diesen braunen Farbstoff mit alcalischem Wasser. Er zeigt keine Bänder.

Turacoporphyrin (Church). Wegen der Aehnlichkeit der Absorptionsspectra von Turacin und Hb vermuthet Gamgee [40] in beiden dieselbe farbengebende Moleculargruppe. Durch Behandeln von Turacin mit Schwefelsäure könne man das Cu aus dem Pigment entfernen; dann entstehe Hämatoporphyrin, ganz wie das aus Hb. Auch Church [22] hatte diesen Stoff schon beobachtet und Turacoporphyrin genannt. Er wird erhalten, wenn man schwefelsaure Lösung von Turacin in Wasser schüttet; dann fällt das Turacoporphyrin aus und kann abfiltrirt werden. In ammoniakalischem Wasser gelöst zeigt es Bänder 619—601, 577—550, 545—526, 512.5—488. Das saure Filtrat zeigt: 601—587, 579—569, 562—535, 523—499. Wird es neutralisirt, so fällt Turacoporphyrin aus.

Turacoverdin (Krukenberg). Church [22] bemerkte, dass durch langes Kochen das Turacin sich zum Theil in einen grünen Farbstoff umwandle, der ein Band zwischen C und D aufweist. Krukenberg [102] erhält den Stoff rein aus grünen Federn von Musophagiden und benennt ihn. Er ist löslich in schwacher Sodalösung, zeigt einen scharfen Absorptionsstreif etwa 610—586. Bei Zusatz von Essigsäure wird das Pigment ausgeschieden, bleibt aber suspendirt und dann liegt das Band etwa 647—604. Die alcalische Lösung fluorescirt schwach roth.

Turbobrunin (Krukenberg) siehe Biliverdinogen.

Uranochromin (Krukenberg), ein gelber, grün fluorescirender Farbstoff mit einem Absorptionsband auf F (486). Siehe Chlorochromin.

Uranidin (Krukenberg). Den in Alcohol und Wasser löslichen gelben Farbstoff aus der Hautdecke von Holothuria Poli bezeichnet Krukenberg [112] mit

diesem Namen. Die Lösung zeigt grüne Florescenz. Eine Lösung in Glycerin giebt ein unscharfes Band, etwa 490—476. Der Farbstoff färbt sich leicht dunkel bei Berührung mit den Geweben der Holothurie. Krukenberg meint, in den Geweben seien Fermente, welche diese Umfärbung bewirken. Ebenso verhalten sich eine ganze Reihe anderer Farbstoffe, z. B. der Schwämme (Aplysinofulvin), gelber Korallen, Würmer (vergl. Fürth, 47 p. 525); die lymphatischen Farbstoffe von Ascidien und Insecten (Hydrophilus, Dyticus, Oryctus, Melolontha, Lepidopterenpuppen). Krukenberg fasst alle diese Farbstoffe unter dem Namen Uranidine zusammen. Auch Mac Munn beschäftigt sich mit diesen Stoffen [159, 160].

Urasterin (Griffiths), das orangefarbige Pigment von Uraster rubens nennt Griffiths [71] so; es zeigt keine Absorptionsbänder.

Vitellolutein (Maly), siehe Lutein.

Vitellomelanin (Wolfenden). So wird ein brauner Farbstoff genannt, der sich aus den schwarzen Froscheiern mit kochender Kalilauge ausziehen lässt. Er löst sich dann in Schwefelsäure, ist kalt sepiabraun, wird beim Erwärmen rothbraun, gelbbraun, dunkelorange. In Kali-Alcohol und Salpetersäure zeigt er ein Band auf F und Absorption des blauen Endes [209].

Vitellorubin (Maly) siehe Luteïn Es ist nach Krukenberg [116] identisch mit Rhodophan, nach Newbigin [174] auch mit Crustaceorubin.

Xanthophan (Kühne), Farbstoff aus der Retina, siehe Augenfarbstoffe.

Zoocyanin (Colasanti). Ein blaues Pigment der Hydromedusen, das sich in Wasser löst, nicht in Alcohol, Aether oder Chloroform. Die Lösung fluorescirt und zeigt drei Bänder. Säure färbt erst roth, macht dann farblos; Alcalien färben erst amethystfarben, dann fällen sie. Colosanti [23 a, 24] nennt den Stoff Zoocyanin, es ist wohl das Cyaneïn (Krukenberg); vergleiche dieses.

Zoofulvin (Bogdanow). Einen gelben Farbstoff aus Federn von Oriolus galbula konnte Bogdanow [11] nicht darstellen, benannte ihn aber. Krukenberg [99] erhielt ihn aus denselben und anderen Federn. Die Lösung in Alcohol oder Aether giebt Bänder bei etwa 484—472, 467—459, die Lösung in Chloroform: 496—480, 472—462. Krukenberg meint, der Stoff sei identisch mit dem Eigelb nach Kühne. Später glaubt Krukenberg [103, p. 26], er sei identisch mit Chlorophan von Kühne, dagegen das Coriosulfurin gleich dem Eigelb (Ontochrin). Dann findet er denselben oder einen sehr ähnlichen Farbstoff in der Haut von Fischen.

Zoomelanin (Bogdanow). So nennt Bogdanow [11] den Farbstoff schwarzer Federn. Er sei wahrscheinlich identisch mit dem Melanin der Chorioidea.

Zoonerythrin, siehe Tetronerythrin.

Zoopurpurin (Arichowski). Ein purpurroth gefärbtes Infusorium, Blepharisma lateritium zeigt nach Arichowski [1 a] lebend oder in Canadabalsam eingebettet die Bänder: 600—570, 545—515, 510—480, Absorption von 435 an. Das erste Band ist doppelt (?). Der Farbstoff zeigt nicht die

Lipochromreactionen, ist nur löslich in Aether und giebt dann: 595—570, 550—530, 505—480, von 430 an.

Zoorubin (Krukenberg) wird ein braunrother Farbstoff genannt [102], der zuerst aus den Federn von Cicinnurus regius gewonnen wird. Er ist nur in alcalischen Flüssigkeiten löslich, absorbirt continuirlich von D an. Mit Spuren von Kupfersalzen färbt sich eine angesäuerte Lösung kirschroth. — Später giebt Krukenberg [103] noch einige Farbreactionen mit Schwefelsäure und findet denselben Farbstoff auch bei Paradiesvögeln.

Zooverdin (Bogdanow), ein grüner Farbstoff aus Vogelfedern [11].

Zooxanthin (Bogdanow), ein gelber Farbstoff aus Vogelfedern [11].

Ausser den auf den vorigen Seiten besprochenen Farbstoffen, welche einen Namen erhalten haben, ist noch eine grosse Anzahl anderer thierischer Farbstoffe beschrieben worden. Ich will davon diejenigen, über deren spectrales Verhalten ich Angaben gefunden habe, im Folgenden anführen, und zwar in alphabetischer Reihenfolge nach den Namen der Thiere, aus welchen sie stammen:

Acrocladia. Die grossen Stacheln dieser Seeigel enthalten nach Krukenberg [1]) ein violettes und ein rothes Pigment. Angesäuertes Wasser oder Alcohol lösen chamoisfarbig. Bei Entfernung der Säure fällt der Farbstoff in blauvioletten Flocken, die sich in Schwefelsäure kirschroth lösen. Die wässrige oder alcoholische Lösung zeigt keine deutlichen Bänder, die in Schwefelsäure deren drei: hinter D, um E und vor F.

Adamsia. Eine solche zeigte an der Oberfläche rothe Streifen. Deren Farbstoff gab nach Moseley [169] ein scharfes Band, etwa 567—549.

Alpheus ruber mit Aether extrahirt giebt eine orangefarbige Lösung, welche nach Lankester [132] keine Bänder zeigt.

Amouroucium proliferum enthält nach Mac Munn [160] ein rothes Lipochrom.

Anthea. Moseley [169] findet eine dunkelrothe Anthea, deren Farbstoff keine Bänder gab, sondern von etwa 554 an continuirlich absorbirt.

Arenicola. Nach Fauvel [38] enthalten diese Würmer entweder nur einen gelben Farbstoff, den er für ein Lipochrom hält, oder daneben auch einen dunklen, ein Melanin. Da aber die hellen Thiere sich in Alcohol dunkel färben, so handelt es sich wahrscheinlich um ein Uranidin. — Nach Mac Munn [160] enthält Arenicola piscatorum mehrere Lipochrome.

Asterina gibbosa. Der Auszug aus den Ovarien giebt nach Mac Munn [160] eine orangefarbige Lösung mit Band 503—474 und einem zweiten im Violett.

Aurelia. Diese blaue Qualle giebt nach M'Kendrik [149] an Seewasser einen rosa Farbstoff ab, der mit Alcali gefällt werden kann, dann in Säuren löslich ist.

Botrylloides. Diese Ascidie enthält nach Mac Munn [160] einen Farbstoff, welcher ein Band 507—471 zeigt.

Botryllus. Krukenberg [116] giebt an, die violette Farbe von B. violaceus werde mit Alcalien gelbbraun, mit Essigsäure wieder violett. Die Lösung

1) C. Fr. W. Krukenberg, Vergleichend-physiologische Vorträge. Heidelberg bei Winter. Bd. 1 p. 131 (1886).

des gelben Farbstoffs in Alcohol zeigt die beiden Lipochrombänder, etwa 497—484, 466—453. Dagegen giebt Mac Munn [160] an, die Lösung des Farbstoffes in Alcohol sei roth, zeige ein Band 680—636.5, wie das erste Chlorophyllband, während die übrigen fehlen. In verdünnter Lösung erscheine noch ein Lipochromband 516—468.

Chamaeleon vulgaris. Krukenberg [119] giebt an, die Haut enthalte ein gelbes Lipochrom mit zwei Bändern zwischen F und G. (Siehe Taf. 9, Fig. 10 der citirten Abhandlung.)

Chromatula Woroniniana enthält nach Fisch[1]) einen gelben Farbstoff, der sich durch Alcohol gelb ausziehen lässt, dann grün wird, wahrscheinlich Diatomin sei.

Chrysaora. Die braune Qualle giebt nach M'Kendrik [149] ihren Farbstoff an Seewasser ab, ist dann durch Ammoniak fällbar, in Säuren grün, zeigt keine Bänder. Nach Mac Munn [160] dagegen zeigt der Farbstoff von Chrysaora hysocella ein Band im Grün.

Corynactis viridis. Ein rothes Exemplar gab Mac Munn [160] einen Farbstoff mit besonderem Spectrum.

Crenilabrus pavo. Aus den Flossen dieses Fisches extrahirt Exner mit Glycerin und Seewasser einen blauen Farbstoff, den v. Zeynek [211] untersucht. Er zeigt ein Band 651—632. Mit Essigsäure, verdünnter Salz- und Schwefelsäure färbt sich die Lösung grün, das Band verschwindet. Später extrahirt v. Zeynek aus den Flossen zuerst mit Aceton einen gelben und rothen Farbstoff, dann mit Wasser den blauen, der dann auch fest erhalten wird. Wird er mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht, so entfärbt er sich fast vollständig, dann färbt er sich intensiv indigoblau, zeigt zwei scharfe Bänder, die etwa an derselben Stelle liegen, wie der breite Streif von Indigocarmin.

Cyanea. Die blaue Qualle Cyanea giebt nach M'Kendrik [149] ihren Farbstoff an Seewasser ab, die Lösung ist himmelblau. Ammoniak fällt den Farbstoff, der sich dann in Säuren löst. Die blaue Lösung zeigt zwei Bänder, im Roth und im Orange, etwa wie Stentorin. Auch Mac Munn beschreibt dies Spectrum [160]. Vergl. Cyaneïn.

Cynthia microcosmus giebt nach Krukenberg [116] an Alcohol ein Lipochrom ab mit Band 527—476. Dampft man ein, löst den Rückstand in CS_2, so erhält man zwei Bänder, etwa 548—536, 506—496. Die alcoholische Lösung des dunkelrothen Farbstoffs aus dem Mantel von Cynthia glomerata zeigt ein Band im Roth, etwa 680—656 und ein Lipochromband 517—466. — Der Leberextract von Cynthia microcosmus lässt nur 690—570 hindurch [95].

Doris. Moseley [169] fand den Fuss einer solchen purpurroth. Der Farbstoff selbst und seine Lösung in salzsaurem Alcohol zeigte zwei Bänder: etwa 552—538 (schwach), 497—486 (stark). Das Spectrum ist sehr ähnlich dem von angesäuertem Aplysiopurpurin.

1) C. Fisch, Zs. f. wiss. Zool. **42**. p. 47—125 (1885), siehe pag. 64.

Echinus esculentus. Nach Griffiths [69] ist der Farbstoff ein Lipochrom; aber er soll keine Bänder zeigen. Griffiths analysirt ihn. Auch Krukenberg [115] erwähnt den violetten Farbstoff verschiedener Seeigel, ohne Näheres anzugeben; er hat also wohl auch keine Absorptionsbänder gesehen.

Elysia viridis. Der Farbstoff dieser grünen Schnecke ist nach de Negri [170] Chlorophyll.

Eustrongylus gigas. Aducco untersucht die Hämolymphe dieses Wurmes. Sie zeigt Verdunkelung des Roth und Blau, und zwei Streifen bei D und E, ganz wie OHb; aber Reagentien gegenüber verhält sich der Stoff ganz anders. Die spectralen Angaben nach willkürlicher Scala sind unbrauchbar.

Fische. Krukenberg [106, 119] untersucht die Pigmente der Haut vieler Fische. Er findet Zoonerythrin (z. B. bei Goldfischen), Zoofulvin (?), Coriosulfurin und Lipochrome. Er giebt mehrere Spectralzeichnungen.

Grantia coriacea enthält nach Mac Munn [159] ein Uranidin. Die gelbe Lösung in Alcohol zeigt 501—475 und 464—446. Wird die Lösung erhitzt, so wird sie schmutzig grün, schliesslich schwarzgrün, zeigt dann 641—597. Schwefelammonium färbt braun, lässt das Band verschwinden.

Halichondria Panicea. Dieser Schwamm giebt nach Mac Munn [159] an Alcohol Pigmente ab, welche zeigen: 688.5—644 (dunkelster Theil 681.5—656), 619—597, ein Schatten?, 542—529, 492—471. Schüttelt man mit Schwefelkohlenstoff, so zeigt dieser: 695.5—665—647, 630—605, Schatten 589—569?, 550.5—536.5, 523—499?, 491—473. Mac Munn schliesst, der Schwamm enthalte Chlorophyll, ein Lipochrom, ein Histohämatin. — Es werden noch viele andere Arten von Halichondria besprochen.

Heliopora coerulea. Das blaue Pigment der Koralle lässt sich nach Moseley [169] erhalten, wenn man sie in Salzsäure löst; dann bildet das Pigment Flocken, die sich in Alcohol lösen. Die Lösung lässt nur 528—431 durch, ohne Bänder. Mit Alcalien wird die Lösung schmutzig grau. Liversidge [146] findet, der Farbstoff löse sich in Eisessig, der dann nur Grün und Blau durchlässt.

Helix pomatia. Krukenberg [108] hat aus dieser Schnecke das Helicorubin erhalten. Ausserdem untersucht er Leberextracte, deren Spectra abgebildet sind. Sie zeigen ein Band vor oder bei B, ferner 1—4 Bänder zwischen D und G.

Heuschrecken enthalten nach Krukenberg [93] in ihren Flügeldecken einen rothen, einen gelben, einen grünen Farbstoff. Der durch Wasser, Alcohol, Aether extrahirbare grüne Farbstoff ist kein Chlorophyll, da er keine Bänder zeigt. Untersucht werden Locusta viridissima und Mirbius viridis. Ebenso äussert sich Villard [203].

Holothuria nigra. Nach Jeffrey Bell [6] enthält die Haut einen gelben Farbstoff, der grün fluorescirt, keine Bänder giebt, daneben noch einen

zweiten gelben Farbstoff. Mac Munn [160] untersucht die einzelnen Theile des Thieres: das Blut enthalte ein Lipochrom, welches ein Band 526—474 giebt. Die Ovarien enthalten zwei Lipochrome, die Haut andere; sie geben theils ein Band im Grünblau, theils zwei: 483—464, 452—433. Krukenberg [112] hatte bei Holothuria Poli von Uranidin gesprochen; dagegen polemisirt Mac Munn. — Krukenberg [102a] untersucht noch ein rothes Pigment aus den Ovarien von H. Poli; der in Alcohol lösliche Stoff giebt Absorption von etwa 490 an.

Korallen des Rothen Meeres bespricht Krukenberg [120]. Sie sollen enthalten: das gelbbraune Pigment der „gelben Zellen" der Actiniden, d. h. Hepatochrom oder Enterochlorophyll; Antheagrün; rosa und purpurrothe Floridine, ein gelbes Lipochrom, rothe Lipochrome. Es werden 9 Spectren abgebildet; sie zeigen sämmtlich ein Band von B bis C, und 1—4 Bänder zwischen C und F.

Lecanium ilicis L., die Kermesschildlaus. Das getrocknete Weibchen wird unter dem Namen Kermesbeeren zur Erzeugung eines rothen Farbstoffes in den Handel gebracht; unter demselben Namen geht auch die Frucht von Phytolacca decandra. — Eine Untersuchung des thierischen Farbstoffes hat Heise [78] ausgeführt. Danach enthält das Thier zwei Pigmente, viel von einem rothen, wenig von einem braunen. Ersteres ist in Aether, Alcohol, heissem Wasser löslich, unlöslich in Chloroform und Benzol. Die alcoholische Lösung zeigt — soweit die äusserst dürftigen kleinen Zeichnungen ein Ablesen gestatten: 555—512, 512—440. Die wässerige Lösung hat ein Band von 540—450, Maximum bei 483, dann wachsende Absorption. Mit Alaun wird die Farbe carmoisinroth, man sieht ein Band 615—460, wie es scheint, mit vier Verstärkungen bei etwa: 575, 550, 510, 482. Ammoniak erzeugt ein Band 605—452 mit zwei Maximis bei 565 und 530. Schwefelsäure färbt roth-violett, giebt zwei nahezu getrennte Bänder: 620—520, 520—460, dann wachsende Absorption.

Der braune Farbstoff in Alcohol absorbirt continuirlich von etwa 510 an.

Lepralia foliacea enthält nach Mac Munn [160] ein chlorophyllartiges Pigment, ein Lipochrom mit Band 512—468, vielleicht auch Chlorofucin.

Lina hians enthält nach Lankester [132] ein mit Aether extrahirbares orangefarbiges Pigment, welches keine Bänder zeigt.

Odax. Die Schuppen dieses schön gefärbten Fisches enthalten nach Francis [42] ein grünblaues Pigment, welches in Wasser löslich ist, ein Band etwa 700—644 zeigt, durch Alcalien, Alcohol, Chlor, Essigsäure zerstört wird, nicht durch Schwefelsäure.

Pandarus. Moseley [169] findet bei einem solchen ein rothes Pigment, welches ein Band etwa 512—493, die Mitte stärker, zeigt. Er hält es für Crustaceorubin. Krukenberg [116, p. 105] hält es für ein Lipochrom.

Phyllien. Diese Heuschrecken sind neugeboren roth, werden dann grün: Becquerel und Brogniart[1]) lassen Licht durch lebende Thiere gehen und finden das Spectrum identisch mit dem, welches durch grüne Blätter gegangen ist. Der Farbstoff der Thiere ist also Chlorophyll.

Poliopogon amadou. Der Schwamm enthält nach Moseley [169] einen purpurfarbigen Farbstoff, der in Seewasser und verdünntem Alcohol löslich ist, keine Bänder zeigt. In Berührung mit Luft wird die Farbe lebhafter. Mac Munn [163] bespricht Poliopogon gigas, dessen Pigment ebenfalls keine Bänder hat.

Pontobdella enthält nach Mac Munn [160] einen chlorophyllartigen Farbstoff; er giebt in Alcohol und Aether ein Band gleich hinter C, eines auf D. auf F, Absorption von etwa 470 an.

Pyrrhocoris apterus L. ist nach Phisalix [177] roth; der Farbstoff lässt sich mit CS_2 ausziehen. Das Absorptionsspectrum ist ähnlich dem des Carotins; mit Schwefelsäure wird die Farbe blau. — Es handelt sich also um ein Lipochrom, etwa Linacarotin.

Rana esculenta enthält nach Krukenberg [104] in der Haut ein gelbes Lipochrin, welches ebenso bei Hyla arborea und Salamandra maculosa vorkommt. Sie zeigen zwei Bänder zwischen F und G, die wie üblich in verschiedenen Lösungsmitteln etwas verschieden liegen.

Reniera. Krukenberg [111] untersucht R. aquaeductus; die Lösung ist rosa, fluorescirt lebhaft violett, zeigt kein Band. R. purpurea giebt in Lösung nur schwache Fluorescenz, zeigt ein Band, etwa 558—497. Beide Farbstoffe sind in Alcohol, Chloroform u. s. w. unlöslich, es sind Floridine. In einer späteren Arbeit giebt aber Krukenberg [117] an, R. aquaeductus enthalte ein Lipochrom, welches in Alcohol Bänder bei etwa 486 und 458 zeige.

Sagartia wird von Mac Munn [154] untersucht. S. viduata: das Ectoderm gab mit Alcohol und Kalilauge: 657—631, 611—582(?). — S. parasitica: Bei einem Exemplar befanden sich in der circumoralen Partie braune und rothe Flecken, die Actiniohämatin und einen zweiten Farbstoff enthielten. Bei Lösung des Ectoderms in Alcohol und kaustischem Kali erhielt er rothe Farbe, in dicker Schicht wurde etwas Grün durchgelassen, in dünnner Schicht erschien ein Band 540—467. Mit Schwefelammonium trat ein Band 589—527 auf. — Aber der Farbstoff löste sich auch in Alcohol allein, zeigte dann Bänder 676—640, 535—511.5, 505—484.5. Wird der Farbstoff mit Schwefelammonium reducirt, so ist ein Band 623—572 sichtbar. — Setzt man zur alcoholichen Lösung Salpetersäure, so verschwinden beide erste Bänder. — Setzt man Ammoniak zur alcoholischen Lösung, so wird sie prachtvoll purpurblau, zeigt Bänder 666—516, 498.5 bis 475. Bei Neutralisation mit Essigsäure ist der ursprüngliche Zustand wieder vorhanden. — S. bellis: die Tentakeln enthielten in gelben Zellen

1) H. Becquerel et Ch. Brogniart, La matière verte chez les Phyllies, orthoptères de la famille des Phasmides. C. R. **118**. p. 1299—1303 (1894).

einen Stoff von der Art des Chlorofucins. Die alcoholische Lösung war gelb mit rother Fluorescenz und zeigte die Bänder: 675—660, 642.5—629, 593—577.5, 505—481, 458.5—445. Eine Spur Salpetersäure brachte die beiden ersten Bänder auf: 669—649, 613—593 (?). Mit kaustischem Kali wurde das Spectrum ganz verändert: 613—589, 574—553, 532—513, 496.5—473.5.

Sagitta. Dieser Pfeilwurm enthält nach Moseley [169] reichliche Mengen eines rothen öligen Pigmentes, welches in Alcohol löslich ist und nur Licht 696—548 durchlässt.

Schlangenhaut. Aus der Haut verschiedener Schlangen erhält Krukenberg [105] gelbe Lösungen, welche grün fluoresciren, keine Absorptionsbänder zeigen. Sie sind in Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff löslich, werden aber mit Schwefelsäure braun, sind also kein Lipochrom.

Seide. Der gewöhnliche Seidencocon enthält nach Dubois [35] fünf verschiedene Farbstoffe, Lipochrome; davon sind vier gelb oder rothgelb, einer blaugrün. — Es kommt auch natürliche grüne Seide von Antheraea Yama mai und Rhodia fugax vor; Dubois[1]) findet, dass der Farbstoff kein Chlorophyll sei, Levrat et Conte[2]) behaupten das Gegentheil, Villard [204] bestätigt Dubois.

Siphonostoma diplochaïtos. Das Vorkommen von Chlorochromin und Chlorocruorin bei diesem Thiere ist schon erwähnt; aber es sind nach Krukenberg [110] noch andere Pigmente vorhanden. Der reine Darmsaft ist röthlich bis orange und giebt: 584—560, 540—526, Absorption von 510 an. Das Darmrohr selbst enthält ein anderes rothes Pigment; in Alcohol gelöst giebt es Absorption von 514 an, mit Verstärkung bei etwa 510; in Chloroform gelöst zeigt es ein starkes unscharfes Band, dessen Maximum von 503—486 reicht.

Sipunculus nudus enthält einen rothen Farbstoff, der nach Lankester [136] löslich in Wasser ist, kein Absorptionsband enthält. Nach Ladreyt [130a] handelt es sich um einen Auswurfsfarbstoff, der mit Harnsäure zusammenhänge.

Spirographis Spallanzanii. Der Darmsaft giebt nach Krukenberg [110] ein Band etwa 670—650 und ein undeutliches bei etwa 485. Abweichend davon zeichnet früher Krukenberg [93] für den Darmsaft in Glycerin ein Band etwa 622—586.

Stiliger Siotii. Die Brüder de Negri [170] sehen in dem grünen Auszug nur ein Band, etwa 695—634. Sie halten dies für das erste Chlorophyllband, trotzdem dasselbe nach ihrer Messung bei 680—635 liegt.

Suberites domuncula enthält nach Krukenberg [94] ausser Tetronerythrin noch einen grünen Farbstoff, der in ätherischer Lösung ein Band bei etwa 540 und wachsende Absorption von 518 an giebt.

Weitere Angaben macht Krukenberg [117].

1) R. Dubois, Laborat. d'études de la soie. 5 p. 359, 1889—1890*.
2) Levrat et Conte, ibid 11 p. 53, 1901—1902*.

Tedania Muggiana. Diese Spongie besitzt nach Krukenberg [117] ein Hepatochromat, gekennzeichnet durch ein Band zwischen B und C, und ein Lipochrom, welches in Aether und Schwefelkohlenstoff ein Band etwa bei F, in Petroläther zwei, auf F und etwa 455, zeigt.

Terebella enthält nach Mac Munn [160] in den Tentakeln und der Haut ein Lipochrom, in Alcohol grüngelb löslich, mit Bändern 510—468 461—441.

Thalassema. Einen grünen Farbstoff dieser Echiuriodee beschreibt Herdman [81]. Er löst sich in Formol, zeigt Absorption bis 716, dann ein Band 630—602, Absorption von 468 an. — Lankester [140] sagt, derselbe Farbstoff komme bei Hamingia arctica vor; er sei unlöslich in Alcohol, werde durch Säuren nicht verändert, zeige keine Bänder. — Thalassema neptuni Gaertner enthalte ausser Hämoglobin noch ein braunes und orangefarbiges Pigment [139[.

Tubipora. Diese Koralle besitzt nach Moseley [169] ein rothes Pigment, welches keine Bänder zeigt, sondern alles ausser Roth absorbirt. Krukenberg [120] erhält aus Tubipora Hemprichi mit Alcohol einen grünlich-gelben Auszug, welcher ein Band B—C erzeugt, von 460 an continuirlich absorbirt.

Vanessenfarbstoff. Gräfin von Linden [144, 145] untersucht sehr eingehend die gelben und rothen Farbstoffe, welche Vanessa urticae und io im Darm, in den Excrementen, in den Flügelschuppen enthalten. In der ersten Arbeit wird im wesentlichen als characteristisch für den Farbstoff der auch krystallisirt erhalten wird, ein Band bei F angeführt. Sehr ausführliche spectrale Angaben enthält die zweite Abhandlung namentlich über den Farbstoff aus den Excrementen von V. urticae: die frische Lösung zeigt in dünner Schicht das Band 5133—4736, dann 3733—3583, Absorption von 3533 an. In concentrirterer oder dickerer Schicht breitet sich das Hauptband im Sichtbaren von 5416—4566 aus, das zweite Band fliesst mit der Endabsorption zusammen. Schwefelammonium bringt die Endabsorption bis 4433, das Band verwandelt sich in einen schwachen Schatten.

Oxydirt man den Farbstoff mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man: 4983—4883, 4333—4233, 4083—3883, 3733—3583, Absorption von 3533 an.

Eine schwefelsaure Lösung giebt: 5083—4736, 4640—4216, 4133—3883, 3783—3683, Absorption von 3533 an. —

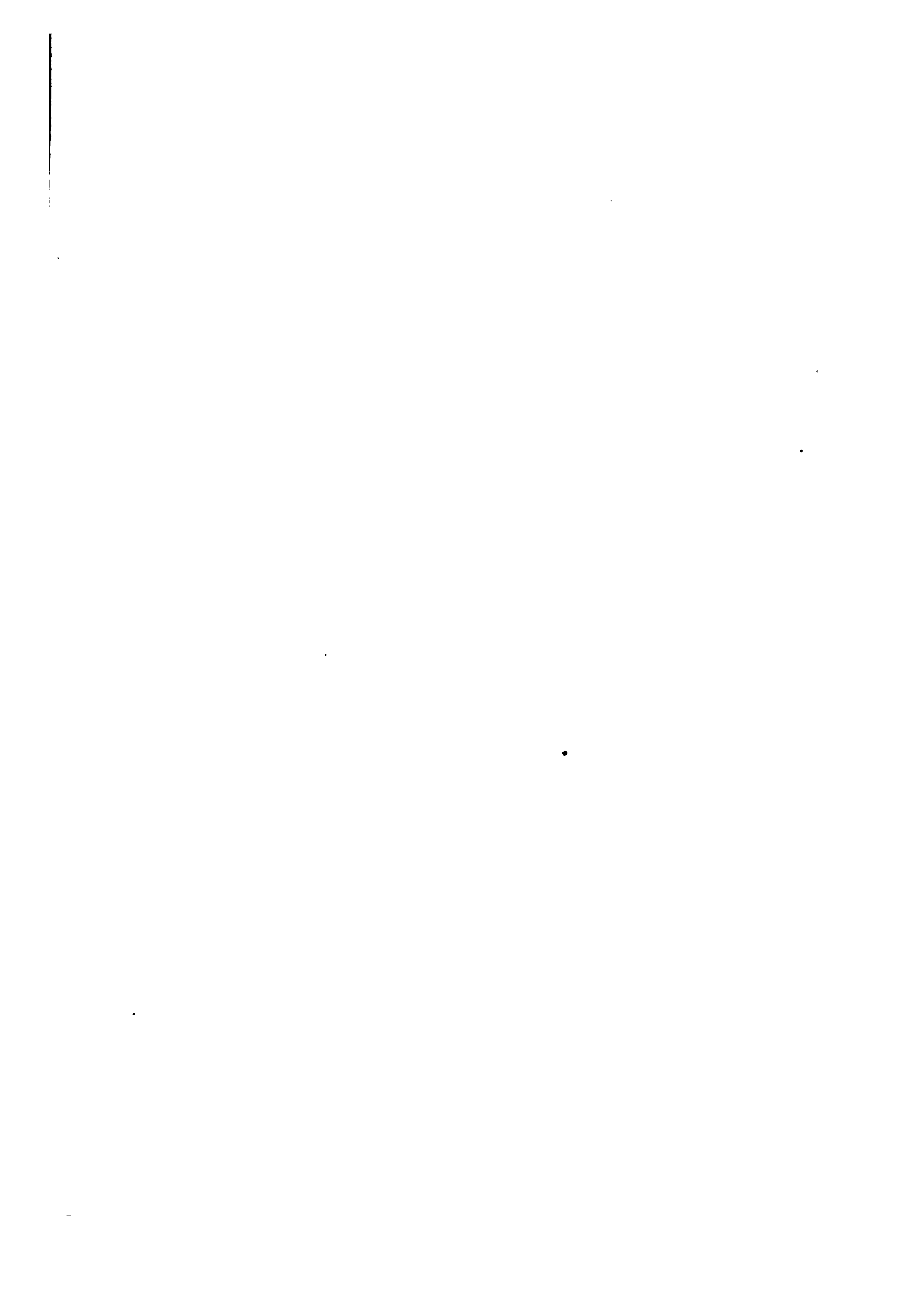
Weitere Einzelheiten sehe man in der Arbeit selbst.

Velella limbosa enthält nach de Negri [171] einen blauen Farbstoff, der löslich in Wasser, unlöslich in Alcohol, Chloroform usw. ist, keine Absorptionsstreifen zeigt.

KAPITEL IV.

DISPERSION.

Von Dr. A. Pflüger in Bonn.



ERSTER ABSCHNITT.

I. Einleitung.

86. Der Entdecker der Dispersion ist Johannes Markus[1]. Auch Grimaldi[2] hat sie gekannt, aber erst Newton[3] gelang es, auf Grund der Emissionstheorie eine plausible Deutung dieser Erscheinung zu geben.

Grosse Schwierigkeiten bereitete das Problem anfangs der elastischen Wellentheorie des Lichtes. Die Analogie zum Schall versagte, da Wellen verschiedener Länge sich in einem elastischen Medium mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen. Die reine elastische Theorie bedurfte also einer Erweiterung, die Fresnel gab, indem er darauf aufmerksam machte, dass bei den Schallwellen innerhalb eines elastischen Körpers die Wirkungssphäre der Molecularkräfte sehr klein im Verhältniss zur Wellenlänge sei. Bei den sehr kleinen Lichtwellen brauche dies nicht mehr zuzutreffen. In der That gelang es Cauchy 1835, mit Hülfe dieser Annahme seine „Dispersionsformel“ abzuleiten, welche die Abhängigkeit des Brechungsindex ν bezw. der Lichtgeschwindigkeit von der Wellenlänge darstellt.

In Cauchy's Theorie kommt der Einfluss der Kräfte, welche die ponderablen Theile des Körpers nothwendiger Weise auf die Aethermolecüle ausüben müssen, nur indirect zum Ausdruck. Dies Problem bildet in den Jahren 1831—1846 den Gegenstand lebhafter Discussion insbesondere unter englischen Physikern. Zu nennen sind Baden-Powell, Kelland, Tovey, Earnshaw, besonders aber O'Brien und Fr. Neumann. Die beiden letzteren führen (unabhängig von einander) eine der relativen Verschiebung der Körper- gegen die Aethertheilchen proportionale Kraft ein und gelangen damit zu einer Dispersionsformel, die sehr viel später Briot von neuem ableitet. O'Brien giebt ferner eine Absorption und Dispersion umfassende Theorie unter Annahme einer der Aetherbewegung entgegenwirkenden Reibungskraft, die später von E. Meyer (1872) von neuem aufgestellt wird.

---

1) Thaumantias, liber de arcu coelesti deque colorum apparentium natura, Prag (1648).

2) F. M. Grimaldi, Physico-Mathesis de lumine, coloribus et irride, Bononiae. 1665.

3) J. Newton, Optics, or a treatise of the reflections, refractions, inflections and colours of light (1704).

Da die Cauchy'sche Dispersionsformel den Verhältnissen im damals allein bekannten, sichtbaren Theile des Spectrums, wo ν mit abnehmender Wellenlänge wächst, in hinreichender Weise entsprach (Verificationen führt insbesondere Baden-Powell durch), so behielt die Cauchy'sche Theorie die Herrschaft, und die Arbeiten der eben genannten Forscher wurden vergessen. Der Zeitraum von 1847—1857 bringt kaum eine Arbeit zur Dispersion hervor. Dann aber erscheinen eine grosse Reihe von vorwiegend theoretischen Untersuchungen, in denen die Cauchy'sche Theorie kritischen Betrachtungen unterzogen wird, und wiederum die Kraft zwischen ponderabler Materie und Aether eine grosse Rolle spielt. Wie nennen insbesondere Redtenbacher, C. Neumann, Christoffel, Eisenlohr, Briot, Boussinesq u. A. Gleichzeitig bestimmen Esselbach und Mascart die Dispersion verschiedener Substanzen bis weit ins Ultraviolett. Ketteler (1870) zeigt unter Benutzung der bis dahin vorliegenden zuverlässigsten Messungen, dass eine, von ihm aus der Combination zweier Briot'-scher Theorieen abgeleitete, aber schon von F. Neumann und C. Neumann benutzte Formel den Verhältnissen besser entspricht, als die Cauchy'sche.

87. Alle diese Theorieen ergeben einen mit abnehmender Wellenlänge wachsenden Brechungsindex, und in der That kannte man bis 1871 nur Substanzen mit solchem Verhalten. Vereinzelte Messungen an Metallen, mit Hülfe der Cauchy'schen Metallreflexionsformeln (aus denen sich die Dispersion berechnen lässt) schienen zwar einen umgekehrten Gang als möglich zu ergeben (Brewster 1831). O'Brien (1844) versuchte unrichtige Beobachtungen Brewster's an Kobaltglas durch eine solche Annahme zu erklären. Le Roux (1862) endlich beobachtete aufs deutlichste eine anomale Folge der Farben im Spectrum von Joddampfprismen, und veröffentlichte seine Entdeckung „anomaler Dispersion", wie er sie bereits nannte, in angesehenen Zeitschriften. Aber alle diese Hinweise blieben gänzlich unbeachtet, bis Christiansen's Entdeckung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einer alcoholischen Fuchsinlösung (1871) und fast gleichzeitig Kundt's glänzende Arbeiten (1871—1873) die Thatsache anomaler Dispersion bei vielen Körpern, insbesondere den organischen Farbstoffen mit metallischer Oberflächenfarbe, erwiesen. Kundt entdeckte dabei den wichtigen Zusammenhang zwischen anomaler Dispersion und metallischer Absorption.

88. Der Experimentalforschung folgte die Theorie auf dem Fusse. Sellmeier (1892) ging von dem Gedanken eben dieses engen Zusammenhanges aus und begründete die moderne Theorie der Dispersion, indem er die F. Neumann-O'Brien'sche Idee einer zwischen Aether- und Körpertheilchen wirkenden, ihrer relativen Verschiebung proportionalen Kraft mit der Annahme combinirte, dass die Körpertheilchen gewisser Eigenschwingungen um eine stabile Gleichgewichtslage fähig seien; letztere Vorstellung wurde wohl zuerst von Euler entwickelt.

Die daraus resultirende Dispersionsformel stellt die Verhältnisse im durchsichtigen Theile des Spectrums bis weit in das Gebiet anomaler Dispersion (Absorption) hinein sehr gut dar. Sie ergiebt aber für die Wellen-

länge der Eigenschwingung eine Unstetigkeit. Ferner enthält die Sellmeier'sche Theorie keine analytische Fassung des Absorptionsvorganges. Beide Nachtheile beseitigt Helmholtz [1875], indem er die Sellmeier'schen Bewegungsgleichungen erweitert durch Einführung einer der Bewegung der Körpertheilchen entgegenwirkenden Reibungskraft, die proportional der Geschwindigkeit der Körpertheilchen ist.

Mit den Arbeiten Sellmeier's und Helmholtz's ist der Form nach dasjenige Gleichungssystem begründet, das bis heute die Grundlage aller Dispersionstheorieen gebildet hat.[1]) Normale und anomale Dispersion erscheinen darin als Specialfälle eines allgemeinen Gesetzes. Die Weiterbildung der Theorie auf elastischer Grundlage erfolgt insbesondere durch Lommel und Ketteler, unter Beibehaltung der Helmholtz'schen Gleichungsformen, aber abweichender Auffassung der Molecularkräfte. Ferner sucht Voigt die Theorie auf phänomenologischem Wege von unhaltbaren Vorstellungen zu säubern.

Nun folgt das siegreiche Vordringen der electromagnetischen Lichttheorie. Zwar erweist sich die reine Maxwell'sche Theorie als ebenso unfähig zur Darstellung der Dispersionserscheinungen, wie die reine elastische Theorie. Sie bedarf also ebenfalls einer Erweiterung, und diese ergiebt sich leicht, indem man die Anschauungen Sellmeier's und Helmholtz's durch electromagnetische Bilder ausdrückt. Man fasst die ponderablen Theilchen als electromagnetische Resonatoren auf, sei es, dass man electromagnetische Schwingungen in der Substanz der Molecüle annimmt (Kolaçek [1887], Drude), sei es, dass man die electrisch geladenen Molecüle selber schwingen lässt (Helmholtz [1893], Reiff, Drude). Mit letzterer Anschauung treten wir in die neueste Phase der Entwicklung ein, in die Electronentheorie, für welche das Phänomen der Dispersion von ungeheurer Bedeutung ist. Consequent sind die Anschauungen der Electronentheorie auf die Dispersion angewandt worden von Lorentz [1892] und Planck [1902].

89. Aus der Entwickelung der Theorie haben wir nur die Hauptpunkte herausgegriffen; zahlreiche Arbeiten von geringerer Bedeutung werden wir erst später kennen lernen. Ebenso verfahren wir bei der nun folgenden historischen Darstellung der Experimentalarbeiten.

An Kundt schliessen sich die Arbeiten Ketteler's und seiner Schüler über Farbstofflösungen. Die Dispersionscurven dieser Medien werden experimentell bestimmt und mit gutem Erfolge zur Prüfung der Theorie verwandt. Die Untersuchungen haben aber eine empfindliche Lücke, da es nicht gelingt, im interessantesten Theile der Curven, nämlich im Gebiete starker Absorption, Messungen anzustellen. Nun folgen Kundt's [1891] bedeutende Arbeiten über die Dispersion der Metalle mit Hülfe sehr spitzer auch in Gebieten

1) Neuerdings ist ein ganz ähnlicher Ansatz Maxwell's aus dem Jahre 1869 aufgefunden worden, der aber gänzlich unbeachtet geblieben ist und auf die Entwicklung der Theorie keinen Einfluss ausgeübt hat.

starker Absorption genügend durchsichtiger Prismen. Pflüger [1895] gelingt die Herstellung ebensolcher Prismen aus festen Farbstoffen, und damit die directe experimentelle Bestimmung der Dispersionscurve dieser Körper im ganzen Gebiete anomaler Dispersion, und die Prüfung der Theorie in ihrer modernen Form.

Um die weitere Ausbildung von Methoden zur Messung der Dispersion stark absorbirender Körper haben sich im Zeitraum nach 1871 zahlreiche Forscher verdient gemacht, deren Arbeiten wir später kennen lernen werden.

Für den durchsichtigen Theil des Spectrums nimmt die Dispersionsformel aller Theorieen seit Sellmeier dieselbe einfache Gestalt an. Die Prüfung dieser Formel hält gleichen Schritt mit der experimentellen Erschliessung des Ultraroth und Ultraviolett, und liefert in den Händen von Ketteler, und nach 1893 von Rubens, Carvallo, Paschen, Martens u. A. ausgezeichnete Erfolge.

Erwähnen wir schliesslich die Deutung von Sonnenphänomenen mittelst anomaler Dispersion durch Julius [1901], so haben wir die Hauptpunkte der Entwickelung kennen gelernt. Alles weitere bleibt der folgenden Specialdarstellung überlassen.

90. In dieser beginnen wir, was die experimentelle Seite der Sache betrifft, mit der Entdeckung der anomalen Dispersion. Die Methoden zur Messung der Brechungsindices und damit der Dispersion im durchsichtigen Theile des Spectrums (normale Dispersion) sind in mehreren Kapiteln der vorhergehenden Bände dieses Buches ausführlich besprochen und werden darum als bekannt vorausgesetzt. Infolgedessen wird die Besprechung der experimentellen Forschungen auf dem Gebiete anomaler Dispersion in diesem Kapitel den grössten Raum einnehmen, wenngleich diese Erscheinung ja nur ein Specialfall des allgemeinen Dispersionsgesetzes ist.

Der Besprechung der ersten experimentellen Arbeiten über anomale Dispersion lassen wir eine Darstellung der Dispersionstheorieen folgen. Wir behandeln darin die älteren, vor Sellmeier erschienenen Theorieen nur in gedrängter Kürze, entsprechend ihrer heute nur noch historischen Bedeutung, — die übrigen so ausführlich, wie der Raum es zulässt.

Dann folgen die experimentellen Arbeiten zur Prüfung der Theorie a) im Absorptionsgebiet, b) im durchsichtigen Theile des Spectrums, und hierauf im letzten Kapitel vermischte spätere Arbeiten, in denen vereinzelte Beobachtungen anomaler Dispersion, Messungsmethoden an festen Körpern Flüssigkeiten und Dämpfen, sowie verwandte Erscheinungen besprochen werden.

Das Problem der Dispersion bildet nur einen kleinen Ausschnitt der Theorie der Lichtbewegung in ponderablen Körpern; ihre Erscheinungen stehen in enger Verwandschaft zu andern Phänomenen mit ganz oder theilweise gleichen Ursachen. Es ist darum nicht unnöthig, ausdrücklich zu be-

merken, dass wir im Folgenden nur die Dispersion für sich, losgelöst von allen verwandten Erscheinungen betrachten. Wir beschränken uns ferner auf die Dispersionsvorgänge in isotropen, homogenen, ruhenden Körpern, und auf die Annahme reiner Sinusform der Lichtwellen. Wir schliessen also die complicirteren Vorgänge in Krystallen und in bewegten Körpern aus, sowie diejenigen Betrachtungen, die mit der Aenderung der Schwingungsform der Strahlung in dispergirenden Körpern zusammenhängen.

II. Die Entdeckung der anomalen Dispersion.

91. Die erste Beobachtung anomaler Dispersion stammt von Brewster[1]) im Jahre 1831. Er studiert die elliptische Polarisation des von Metallen reflectirten Lichtes, stellt das Gesetz auf:

Brechungsindex ν = tang (Haupteinfallswinkel), und findet nach diesem Gesetze beim Silber

$$\text{für rothes Licht } \nu = 3.866$$
$$\text{für blaues Licht } \nu = 2.824$$

Die Ordnung der Brechbarkeit ist also, wie er ausdrücklich sagt, umgekehrt. Es gelingt ihm aber weder eine Erklärung für diese Anomalie aufzufinden, noch ahnt er ihre Bedeutung. Hat er doch in Gesprächen mit Talbot[2]) die Möglichkeit bezweifelt, dass ein Spectrum „theilweise umgekehrt sein oder in sich zurückkehren könne".

Wir wissen heute, dass das Brewster'sche Gesetz falsch ist, und dass die so bestimmten Brechungsindices sehr weit von der Wahrheit abweichen. Gleichwohl ist Brewster's Beobachtung insofern richtig, als der Gang des Haupteinfallswinkels mit der Wellenlänge nahezu derselbe ist, wie der des Brechungsindex.

92. Der nächste, der anomale Dispersion zwar nicht beobachtet, aber sie als möglich hinstellt, und sogar eine anomale Dispersionscurve aufzeichnet, ist O'Brien (1844).[3]) Es ist sehr sonderbar, dass die Arbeiten dieses Physikers vollständig der Vergessenheit anheim fallen konnten, trotzdem sie in einer so verbreiteten Zeitschrift wie dem Philosophical Magazine mit nicht misszuverstehender Titelangabe erschienen sind, und trotzdem seine in der Einleitung erwähnte Polemik mit anderen Physikern über die Theorie der Dispersion sich durch mehrere Jahrgänge dieser Zeitschrift hinzieht. O'Brien hat nicht nur fast gleichzeitig mit F. Neumann diejenige Theorie der Dispersion durchsichtiger Körper gegeben, die man heute mit den Namen Briot's und Ketteler's

---

1) D. Brewster, On the phenomena and laws of elliptic polarization, as exhibited in the action of metals upon light. Phil. Trans. 1830 p. 287—326; Pogg. Ann. 21. p. 219—275 (1831).

2) Vergl. § 105.

3) Vergl. § 116.

verknüpft; er hat auch als erster, freilich ohne die Bedeutung seines Schrittes zu ahnen, eine Theorie [1]) verfasst, welche die Dispersion und Absorption aus denselben Grundannahmen ableitet und völlig identisch ist mit der nach Entdeckung der anomalen Dispersion von O. E. Meyer [2]) zur Erklärung eben dieses Phänomens gegebenen Theorie. Wir werden später darauf zurückkommen. Hier interessirt uns aus dieser Abhandlung der merkwürdige Umstand, dass O'Brien zwar zu einer die anomale Dispersion einschliessenden Dispersionsformel gelangt, dass er aber diesen Umstand gar nicht erwähnt, sondern seine Formel durch Nebenannahmen dem Gang normaler Dispersion anpasst.

Trotzdem giebt er in einem späteren Abschnitt derselben Abhandlung aus anderen und falschen Annahmen die Möglichkeit anomaler Dispersion zu. Diese Verkettung der Umstände veranschaulicht deutlich die grossen Schwierigkeiten bei der Auffindung von heutzutage sehr einfach erscheinenden Zusammenhängen. Wir wollen kurz darauf eingehen.

O'Brien hat, wie erwähnt, in seiner Abhandlung eine Theorie des Zusammenhanges zwischen Absorption und Dispersion gegeben. Er greift nun zurück auf ein Experiment Brewster's, das von diesem folgendermassen in seiner „Optik" [3]) beschrieben und völlig falsch gedeutet wird: „Man betrachte ein mit Prisma und Linse entworfenes Spectrum durch ein Stück blauen Glases (gemeint ist zweifellos Kobaltglas), wie es zu Fingernäpfen gebraucht wird." Das Spectrum hat Brewster vorher als aus den sieben Farben roth, orange, gelb, grün, blau, indigo, violett bestehend beschrieben, die zwar nicht scharf getrennt seien, deren Breite man aber nach den Messungen von Newton und Fraunhofer wenigstens ungefähr angeben könne.

Man bemerkt nun durch das blaue Glas Folgendes: „es wird absorbirt der mittlere Theil des Roth, das ganze Orange, ein grosser Theil des Grün, ferner ein grosser Theil des Blau, nur sehr wenig vom Violett. Das so gut wie gar nicht absorbirte Gelb ist in Breite gewachsen. Es nimmt jetzt einen Theil ein, der vorher, als man das Spectrum ohne blaues Glas betrachtete, von einem Stück des Orange, und auf der anderen Seite von einem Stück des Grün bedeckt war" (diese Beobachtung ist natürlich eine Täuschung). „Daraus folgt (wenn man mit Brewster annimmt, dass das Spectrum in Wirklichkeit nur aus drei Farben roth, gelb und blau bestehe), dass das blaue Glas dasjenige rothe Licht absorbirt hat, welches vorher, mit dem gelben Licht gemischt, den Eindruck des Orange erweckte, und ebenso dasjenige blaue Licht, welches vorher, mit dem Gelb gemischt, den Eindruck des Grün erweckte. Wir haben darum durch das Mittel der Absorption grünes Licht in blaues und gelbes, und Orange in Roth und Gelb zerlegt, was wir nach dem bekannten Versuche New-

1) Vergl. § 135.
2) Vergl. § 135.
3) The Cabinet Cyclopaedia. Optics, by D. Brewster. London (1833).

ton's mittelst eines Prismas nicht fertig bekommen. Daraus folgt dann wieder, dass die zwei verschiedenen Farben, welche die Mischfarbe ergeben, von gleicher Brechbarkeit sein müssen. Also ist die Behauptung Newton's, dass Licht verschiedener Farbe immer verschieden brechbar sei, nicht richtig."

Wir haben Brewster's Worte, weil historisch interessant, in freier Uebersetzung hierher gesetzt. Wir wissen heute, dass seine letzte Behauptung, wenngleich aus falschen Annahmen gefolgert, für anomal dispergirende Körper richtig ist. O'Brien greift nun diese Behauptung auf. Er zeigt zuerst, wie man bei bekannter Dispersionsformel $\nu = f(n)$ (n die Schwingungszahl) eine Dispersionscurve zeichnen könne, indem man die n als Abscissen, die ν als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinatensystems auftrage. Er zeichnet als Beispiel eine mit wachsender Schwingungszahl ansteigende Curve, die wir heute eine Curve normaler Dispersion nennen würden. Um nun die vermeintliche Brewster'sche Entdeckung auch ohne Zuhülfenahme der Brewster'schen Dreifarbentheorie zu erklären (das ist der Sinn seiner Ausführungen, die wir im Folgenden in kürzerer und moderner Sprache wieder geben wollen), braucht man nur anzunehmen, dass die Dispersionscurve der Prismensubstanz eine eigenartige Form habe, etwa wie die Fig. 2 sie zeigt. Wir nehmen bei Zeichnung dieser Figur an, dass zu jeder Schwingungszahl eine bestimmte Farbennuance gehöre, und dass die Farbe mit wachsendem n der üblichen Annahme entsprechend von Roth über Orange in Gelb übergehe. Nun soll das Gebiet von A bis E dem Roth angehören, bei E soll das Orange, bei F das Gelb beginnen. Dann ist ohne weiteres klar, dass in dem durch ein Prisma dieser Substanz entworfenen Spectrum die auf der Strecke CDE liegenden Farben sich überdecken werden, und dass also an dieser Stelle des Spectrums eine Mischung von Roth und Orange entstehen wird. Wenn man nun weiter annimmt, dass das blaue Glas das Licht von den Wellenlängen B bis C (mittlerer Theil des Roth), und D bis F (Stück von dem übrigbleibenden Roth und das ganze Orange) absorbire, so folgt ohne weiteres, dass das Spectrum folgenden Anblick bieten wird: von A bis B reines Roth, dann Absorptionsstreifen bis C, hierauf wieder reines Roth von C bis D, dann ein schmaler Absorptionsstreif entsprechend der kleinen Erhebung von F über D (Ordinatenstück df), und hierauf reines Gelb.

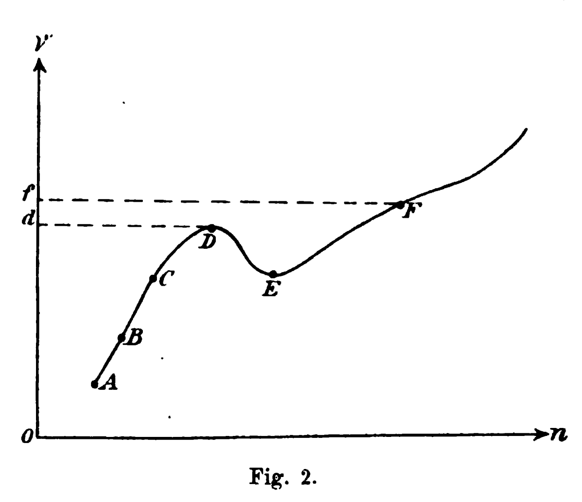


Fig. 2.

Das ist eine vollständig klare und einwandsfreie Darstellung einer anomalen Dispersionscurve! Merkwürdig ist dann wieder die Bemerkung O'Brien's, er hoffe zeigen zu können, dass eine ebensolche Farbenmischung eintreten könne bei Verwendung eines Gitters statt eines Prismas. Wenn wir nun noch erwähnen, dass Radicke über diese Arbeit O'Brien's in den Fortschritten der Physik von 1846, pag. 592 klar und ausführlich referirt hat, so ist es sehr verwunderlich, dass sie vollständig vergessen werden konnte.

93. Zu ähnlichen Resultaten wie Brewster gelangen bei ihren Studien über die Reflexion der Metalle Jamin[1]), Beer[2]), Eisenlohr[3]), Quincke[4]). Van der Willigen[5]) beobachtet am Indigo und Blutstein sogar eine Zu- und Wiederabnahme des Haupteinfallswinkels.

94. Nun folgt die unbeachtet gebliebene, directe Beobachtung von Le Roux[6]). In der Absicht, die Abhängigkeit der Brechung von den andern physikalischen Eigenschaften eines Körpers zu studiren, untersucht er die Dispersion verschiedener Substanzen in gasförmigem Zustande, darunter auch Joddampf in Hohlprismen aus Porzellan mit Glasfenstern. Er findet beträchtliche Grösse der Dispersion. Von einem hellerleuchteten Spalt werden zwei Bilder entworfen, ein blaues und ein rothes (die grünen und gelben Strahlen sind absorbiert). Die Reihenfolge dieser Bilder ist aber umgekehrt, wie diejenige im gewöhnlichen Spectrum. Genauere Messungen werden versprochen, aber nicht geliefert, und die Entdeckung bleibt unbeachtet bis zu ihrer Wiederauffindung durch Christiansen und Kundt um 1870.

95. In einer kurzen Notiz theilt Christiansen[7]) mit, dass eine alcoholische Fuchsinlösung in einem sehr spitzen Prisma ganz abnorme Brechungsverhältnisse zeige. Man sehe die Farben in der Ordnung: Violett, Roth, Gelb, wo das letzte am meisten abgelenkt sei. Als Brechungsindices giebt er an:

---

1) J. Jamin, Mémoire sur la couleur des métaux. C. R. **25** p. 714—716 (1847); Ann. chim. et phys. (3). **22**. p. 311—327 (1848); Pogg. Ann. **74**. p. 528—542 (1848).

2) A Beer, Herleitung der allgemeinen Cauchy'schen Reflexionsformeln für durchsichtige und undurchsichtige Körper; Tabelle der Brechungsindices und Absorptionscoefficienten des verschiedenfarbigen Lichts in den Metallen. Pogg. Ann. **92**. p. 402—419 (1853).

3) F. Eisenlohr, Ueber das Verhältniss der Schwingungsrichtung des Lichts zur Polarisationsebene. Pogg. Ann. **104**. p. 337—346 (1858).

4) G. Quincke, Ueber die optischen Eigenschaften der Metalle. Pogg. Ann. **119**. p. 368—388 (1863). Berl. Ber. 1863. p. **115**. Ann. chim. et phys. (3) **69**. p. 121 (1863). Ueber die Brechungsexponenten der Metalle. ibid. p. 599—604 (1864).

5) V. S. M. van der Willigen, De constanten van reflectie. Versl. K. Ak. d. Wet. **13**. p. 43—58 (1862). Pogg. Ann. **117**. p. 464—476 (1862).

6) F. P. Le Roux, Recherches sur les indices de réfraction de quelques metalloides et métaux à l'état de vapeur. C. R. **51**. p. 171—172 (1860). Dispersion anomale de la vapeur d'iode. C. R. **55**. p. 127—129 (1862); Pogg. Ann. **117**. p. 659—660 (1862).

7) C. Christiansen, Ueber die Brechungsverhältnisse einer weingeistigen Lösung des Fuchsins. Pogg. Ann. **141**. p 479—480 (1870); Phil. Mag. (4) **41**. p. 244 (1871); Ann. chim. et phys. (4) **25**. p. 213—214 (1872).

Fraunhofersche Linie	ν
B	1.450
C	1.502
D	1.561
F	1.312
G	1.285
H	1.315

Am einfachsten und schönsten zeigten sich die Consequenzen davon, wenn man die Hypotenusenfläche eines rechtwinkligen Prismas mit der Lösung befeuchte und die Totalreflexion zu beobachten suche. Man sehe dann, statt einer deutlichen Grenze der Totalreflexion, unter allen Einfallswinkeln farbiges Licht.

96. Unabhängig von seinen Vorgängern hatte Kundt[1]) sich seit Jahren mit dem Problem der Dispersion beschäftigt. Er nahm an, dass ihr Gang bei den durchsichtigen Körpern (mit abnehmender Wellenlänge zunehmendes ν), nur der specielle Fall eines allgemeinen Gesetzes sei, dass der Brechungsindex im Allgemeinen in den Körpern beliebig mit der Wellenlänge zu- oder abnehmen, ja sogar kleiner als 1 werden könne. Seine Arbeiten, mit denen er nunmehr in den Gang der Dinge eingreift, sind ein Muster scharfsinnigen physikalischen Denkens, klarer und verständlicher Darstellung. Er verfolgt das Problem mit der ihm eigenen Energie bis in die äussersten, den damaligen Hülfsmitteln experimentell zugänglichen Consequenzen und stellt Grundgesetze auf, die ein festes Fundament für die Entwickelung der Theorie gebildet haben.

In seiner ersten Arbeit ist gleich die Einleitung ein Beweis dafür, wie tief er das Problem erfasst hat. Kundt geht aus von den Erscheinungen der Metallreflexion, die nach den Formeln von Cauchy, Beer und Eisenlohr, und den Versuchen von Jamin und Quincke für einzelne Metalle Brechungsindices kleiner als 1, also Lichtgeschwindigkeiten grösser als im reinen Aether, und einen umgekehrten Gang der Dispersion wie bei den durchsichtigen Körper ergeben hatten.

Zwischen den durchsichtigen Körpern und den Metallen steht nun eine eigentümliche Klasse von Medien, die sich für einzelne Farben als durchsichtige, für andere als metallisch undurchsichtige verhalten und an der Oberfläche farbigen metallischen Glanz zeigen. Solche sog. „Körper mit Oberflächenfarben" sind insbesondere die meisten Anilinfarbstoffe. Haidinger hatte erwiesen, dass das durch diese Medien durchgelassene Licht nahezu complementär zu dem von der Oberfläche reflectirten, d. h. zu der Oberflächenfarbe sei. Diese Körper zeigen also für diejenigen Strahlen, die sie stark absorbieren, ein starkes Reflexionsvermögen[2]) und ausserdem deutliche elliptische Polarisation des reflectirten Lichtes.

---

1) A. Kundt, Ueber die anomale Dispersion der Körper mit Oberflächenfarben. Pogg. Ann. **142**. p. 163—171 (1871). **143**. p. 149—152, 259—269 (1871). **144**. p. 128—137 (1872); Archives sc. phys. et nat. (2) **40**. p. 188—190 (1871). Ann. chim. et phys. (4) **25**. p. 404 - 410, 413—421 (1872); Verh. Phys. Med. Ges. Würzburg **2**. p. 100—107 (1872). Ueber anomale Disersion. Pogg. Ann. **145**, p. 67—80, 164—166 (1872). Verh. Phys. med. Ges. Würzburg. **2**. p. 170—178 (1872)

2) Vgl. dazu §. 331 und 332.

Vielleicht sind sie darum Körper mit dem oben vermutheten allgemeinsten Gang der Dispersion. Denn wenn man die Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion auf diejenigen Partien des Spectrums anwendet, für die die Körper sich wie Metalle verhalten, so gelangt man zum Schluss, dass für diese Gebiete die Brechungsindices sehr gross, oder < 1, und jedenfalls sehr verschieden von denen der andern Gebiete sein müssen.

Wenn man nun diese Farbstoffe in irgend einem Lösungsmittel auflöst, so steht zu erwarten, dass ihre Eigenschaften, insbesondere ihre vermuthete „anomale Dispersion", mit denen des Lösungsmittels sich combiniren und in abgeschwächter Form bestehen bleiben werden.

97. Kundt's frühere Versuche, diese anomale Dispersion der Lösungen durch Interferenzerscheinungen nachzuweisen, hatten wegen unvollkommener Apparate keinen Erfolg. Christiansen's Methode, nämlich directe prismatische Beobachtung der Dispersion, verschafft ihm aber nunmehr volle Bestätigung seiner Ansichten. Eine Reihe von Anilinfarben, Indigo, übermangansaures Kali, — sämmtlich Körper mit Oberflächenfarben — zeigen anomale Farbenfolgen im Spectrum, wenn man das Licht durch ein mit der Lösung des Stoffes gefülltes Hohlprisma gehen lässt. Alle brechen das rothe Licht stärker als das blaue, und bei denjenigen, deren Oberflächenfarbe vornehmlich Grün ist, und in deren Spectrum das Grün trotz der Absorption noch deutlich erkannt werden kann, ist es am wenigsten abgelenkt. Die Farbenfolge ist also Grün-Blau-Roth, statt Roth-Grün-Blau.

Die Untersuchungsmethode ist die folgende: Auf ein Stückchen Spiegelglas bringt man einen Tropfen der sehr concentrirten Lösung und drückt auf diesen, unter einem Winkel von ca. 25°, die scharfe Kante eines gleich breiten Stückchens Spiegelglas. Nur die dünne, in die Kanten sich capillar hineinziehende, äusserste Kante des entstehenden Flüssigkeitsprismas ist durchsichtig genug.

Zu bestimmten Schlüssen über die Dispersionsverhältnisse der Substanzen im festen Zustande reichen die Beobachtungen nicht aus. Anzunehmen ist, dass bei den Körpern, die in Lösung das Grün am wenigsten ablenken, der Brechungsindex für Grün im festen Zustand kleiner als 1 sei.

Jedenfalls ist durch die Versuche der Zusammenhang zwischen Oberflächenfarbe und anomaler Dispersion erwiesen. In einem Nachtrag zeigt Kundt, dass den untersuchten Substanzen, wenn man sie in dünnen Schichten auf Glasplatten auskrystallisiren lässt, noch eine besondere optische Eigenschaft, nämlich Dichroismus zukommt.

98. In einer zweiten und dritten Mittheilung nimmt Kundt zunächst Stellung gegen v. Lang[1]), der die Erscheinungen nicht als anomale Dis-

1) V. v. Lang, Ueber die anomale Dispersion spitzer Prismen. Wien. Ber. **63**. II. p. 658—660 (1871); Pogg. Ann. **143**. p. 269—271 (1871); Ann. chim. et. phys. (4) **25**. p. 410—411 (1872).

persion, sondern als herrührend von der mangelhaften Achromasie des Auges bezeichnet hatte. Dieser Einwand sei aber durch seine erste Mittheilung erledigt, da er nicht nur mit blossem Auge, sondern auch mit dem Fernrohr dasselbe beobachtet habe. Letztere Methode wird nun zu weiterem Studium der Erscheinung angewandt, indem man das Prisma auf dem Tisch eines Spectrometers anbringt. Der Spalt wird mit Sonnenlicht so hell erleuchtet, dass nicht nur die Schneide, sondern auch entferntere Stellen des Prismas benutzt, ja sogar die Schneide abgeblendet und dadurch jede von dieser herrührende Unregelmässigkeit (Beugung etc.) beseitigt werden kann.

Es ergiebt sich folgendes: die Anomalie nimmt mit der Concentration der Lösungen, wie erwartet, zu. Einzelne Farben sind ausserordentlich verlängert, so Roth beim Fuchsin und Grün beim Cyanin, was auf sehr starke Dispersion d. h. schnelle Variation des Brechungsindex, hindeutet. Die Fraunhoferschen Linien sind in diesen sehr auseinander gerissenen Theilen nicht mehr zu erkennen, und darum ist eine Messung bei bestimmter Wellenlänge des Lichtes nicht möglich. Einzelne Farben überdecken sich, und müssen durch Einschaltung absorbirender Gläser, die nur eine der Farben durchlassen, getrennt werden.

99. Nachdem auf diese Weise die Methode der Untersuchung festgestellt ist, geht Kundt zu genaueren Messungen der Ablenkung der Strahlen über. Dabei ergiebt sich zunächst eine wichtige Erkenntniss. Es ist klar, dass der Körper im Gebiete metallischer Reflexion, wo die Strahlen stark reflectirt werden, eine dunkle Stelle im Spectrum zeigen wird, da ja die stark reflectirten Strahlen im durchgelassenen Licht stärker geschwächt erscheinen, als die schwach reflectirten. Wenn man nun die Dicke der durchstrahlten Lösung variirt, so findet man, dass die Schwärze dieser Stellen mit wachsender Dicke sehr schnell zunimmt. Ohne weiteres erhellt daraus: die Körper üben auf die Strahlen, die sie stark reflectiren, auch sehr starke Absorption aus. Wir dürfen also behaupten: Starke Absorption, starke Reflexion, anomale Brechung stehen im Zusammenhang, und dieser Zusammenhang muss bei Aufstellung einer Theorie berücksichtigt werden.

Die starke Absorption hat eine unerwünschte Wirkung: Die Strahlen werden nicht oder nur wenig durch die Prismen hindurch gelassen, und damit wird eine exacte Messung der Brechungsexponenten in diesem Gebiet schwierig oder unmöglich. Sie gelingt nur an den Rändern des Absorptions-Streifens, wo die Absorption noch nicht so stark ist. Besteht nun der oben erwähnte innere Zusammenhang zwischen Absorption und Brechung, so wird man an diesen Rändern, d. h. im Gebiete stark variirender Absorption, auch starke Variation des Brechungsindex erwarten müssen. Und das ist in der That der Fall, wie wir sogleich zeigen werden.

100. Zunächst besprechen wir die geistreiche (übrigens schon von Fraunhofer[1]) angewandte) Methode Kundt's, nämlich die der „gekreuzten

1) J. Fraunhofer, Neue Modification des Lichtes etc. Denkschriften der Münchner Academie. 8. p. 11 (1821).

Prismen". Man stelle den Collimatorspalt horizontal, und bringe auf dem Spectrometertischchen ein Prisma mit horizontaler brechender Kante, oder besser ein gradsichtiges Prisma an. Man erhält im Fernrohr ein vertical stehendes Spectrum mit horizontalen Fraunhoferschen Linien. Bringt man nun zwischen Prisma und Fernrohrobjectiv ein zweites Prisma, dieses aber mit verticaler Kante, so wird man offenbar ein schräges Spectrum (Fig. 3) erhalten, bei dem das Roth von den früheren Stellen am wenigsten, Blau am meisten abgelenkt ist. Je nach den Dispersionsverhältnissen der beiden Prismen ist dies Spectrum entweder gradlinig schräg, oder nach oben, oder nach unten convex.

101. Benutzt man nun aber als zweites Prisma ein solches aus anomal dispergirender Substanz, so bietet das Spectrum einen ganz anderen höchst eigentümlichen Anblick. (Fig. 4.) Wir schicken voraus, dass bei allen

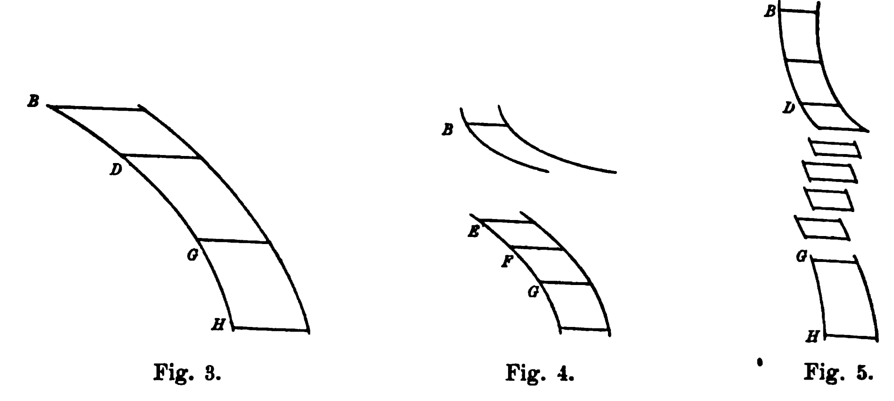


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

untersuchten Körpern der Absorptionsstreifen in der Mitte des Spectrums, also etwa im Gelb und in einem Theil des Grün liegt. Geht man nun von Strahlen grösserer Wellenlänge aus, so nimmt die Ablenkung bei Annäherung an den Absorptionsstreifen schnell zu, so dass das Roth oberhalb der Absorptionsbande in einen langen, fast horizontalen Streifen ausgezogen ist. Unterhalb der Absorptionsbande kommt ein ebensolcher langer grünlicher Streifen von Seite der geringeren Ablenkung hervor, bis im Blau die Ablenkung wieder ungefähr die normale Grösse erreicht hat. Dabei ist das ganze Blau weniger abgelenkt als das ganze Roth. Ist die Concentration der Lösung gering, so ist auch die Anomalie geringer, insofern das Blau mehr abgelenkt erscheint als das Roth; dabei nimmt aber doch noch die Ablenkung des Roth gegen den Streifen hin stark zu, und unterhalb des Streifens kommt das Grün schnell von Seite der geringeren Ablenkung hervor, so zwar, dass ein Theil der rothen Strahlen immer noch stärker abgelenkt ist als ein Theil der grünen.

Hat der Körper mehrere solche Absorptionsbänder, so zeigt sich bei jedem Bande dieselbe Anomalie, wie sie am besten aus der Figur 5 erhellt; nur ist der Unterschied auf beiden Seiten des Streifens nicht so gross.

Ausser den schon erwähnten Körpern zeigen dieselben Anomalieen:

Lackmus, Chlorophylllösung, Blut, Magnesiumplatincyanür, blaues Kobaltglas.

Nun zeigt Kobaltglas durchaus keine Spur von Oberflächenfarbe und Dichroismus, wohl aber starke Absorption. Daraus ersehen wir, dass es ganz wesentlich auf Absorption als eine Begleiterscheinung, oder gar Ursache der anomalen Dispersion ankommt, nnd somit können wir folgendes specifische Gesetz der anomalen Dispersion aussprechen.

Besitzt ein Körper einen starken Absorptionsstreifen, so wächst der Brechungsindex des Körpers stark, wenn man sich vom rothen Ende des Spectrums her, also mit abnehmender Wellenlänge, dem Streifen nähert. Nähert man sich dem Streifen vom violetten Ende, so nimmt der Brechungsindex rasch ab. Bei sehr starker Absorption kann das ganze rothe Ende des Spectrums stärker abgelenkt sein, als das ganze blaue. Bei schwächerer Absorption ist wenigstens ein Theil der rothen Partie (und zwar immer der dem Streifen zunächst liegende) stärker abgelenkt, als ein Theil der blauen Partie (von letzterer gleichfalls immer der dem Streifen zunächst liegende).

Es giebt nun noch Substanzen, die das ganze blaue Ende des Spectrums absorbiren, wie z. B. eine alcoholische Jodlösung. Ganz in Übereinstimmung mit obigem Gesetz zeigen diese Körper eine auffällig starke Zunahme des Brechungsindex gegen das blaue Ende des Spectrums.

102. In einer vierten Mittheilung geht Kundt dazu über, die Brechungsindices einiger Substanzen numerisch zu bestimmen. Da ihm Hohlprismen mit Thermometern nicht zur Verfügung stehen, führt er die Messungen bei möglichst gleichbleibender Zimmertemperatur, und mit Steinheilschen Hohlprismen aus. Die letzteren werden mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, und auf das Spectrometertischchen gestellt. Beleuchtet man den Spalt mit Sonnenlicht, und beobachtet das anomale Spectrum, so erkennt man in den sich überdeckenden Farben die Fraunhoferschen Linien nur dann, wenn man die Farben durch Absorptionsgläser sondert. Es ist infolgedessen practisch, statt der directen Messungsmethode diejenige der gekreuzten Prismen anzuwenden. Zu diesem Zweck wird ein Glasprisma mit horizontaler Kante vor dem Objektiv des Spectrometerfernrohrs befestigt. Es ist mit diesem um die verticale Spectrometerachse drehbar. Der Spalt liegt horizontal; quer über seine Mitte ist ein Haar gespannt. Da das Fernrohr auch um eine horizontale Achse drehbar ist, kann man auf die querliegenden Fraunhoferschen Linien des vertical stehenden Spectrums einstellen. Bringt man nun das Flüssigkeitsprisma mit verticaler Kante auf den Spectrometertisch, so erscheint das Spectrum in der oben beschriebenen Gestalt. Dabei ist es in der Mitte durch eine dunkle Linie, das spectral ausgezogene Bild des Haares getheilt. Man stellt nun auf den Schnittpunkt Haarlinie—Fraunhoferlinie ein, dreht dann das Fernrohr und Flüssigkeitsprisma so, dass die Strahlen nach der anderen Seite, vom Nullpunkt aus gerechnet, abgelenkt werden, und stellt wieder ein. Die Hälfte der Differenz

beider Ablesungen giebt die gesuchte Ablenkung vom Nullpunkt, und damit nach bekannten Methoden den Brechungsindex der betreffenden Fraunhoferlinie.

Diese Linien sind in den wenig oder schwach absorbirten Theilen des Spectrums sehr scharf, in den stärker absorbirten Theilen dagegen verwaschen, aus folgendem Grunde: Für die schwach absorbirten Strahlen ist das Flüssigkeitsprisma auch an seinen dickeren Stellen, in einiger Entfernuag von der brechenden Kante, durchsichtig; die stark absorbirten Strahlen dagegen vermögen nur die dünnste Stelle des Prismas, nämlich die äusserste scharfe Kante zu durchdringen. Die dickeren Theile des Prismas wirken für sie wie ein undurchsichtiger Schirm, um somit dringt das Licht nur durch eine schmale Spalte hindurch, deren eine Seite durch die scharfe Kante des Hohlprismas, die andere durch die zunehmende Absorption der Flüssigkeit gebildet wird. An dieser Seite ist also der Spalt nicht scharf begrenzt, sondern verläuft allmählich. Der Spalt aber erzeugt Beugungsphänomene, die um so stärker sich geltend machen, je schmaler der Spalt, d. h. je grösser die Absorption der betreffenden Strahlengattung ist. Eine leichte Ueberlegung zeigt, dass die Beugung keine scharfen Interferenzbanden hervorbringt, sondern nur bewirkt, dass das Spectralbild der betreffenden Strahlen verbreitert und an den Rändern verwaschen erscheint.[1]) Als Medien dienten alcoholische Lösungen von Cyanin und Fuchsin, sowie eine wässrige von übermangansaurem Kali. Um die Anomalie deutlich zu demonstriren, würden auch die Brechungsindices des Lösungsmittels bestimmt, und die Differenzen gegen die der Lösung (erste Columne unter ν) in der zweiten Columne unter Δa angegeben. Wir geben nur zwei Tabellen wieder, die erste für schwach concentrirtes, die zweite für stark concentrirtes Cyanin. Die Buchstaben bedeuten Fraunhoferlinien.

Tabelle 1.

Dispersion zweier Cyaninlösungen nach Kundt.

	1. Lösung.			2. concentrirtere Lösung.	
	ν	Δa		ν	Δa
A	1,3666	—	*A*	1,3732	—
α	1,3678	+ 42	*α*	1,3756	+ 120
B	1,3691	+ 49	*B*	1,3781	+ 139
C	1,3714	+ 65	*C*	1,3831	+ 182
**E*	1,3666	— 26	**E*	1,3658	— 34
**b*	1,3675	— 21	*b*	—	—
F	1,3713	+ 1	*F*	1.3705	— 7
G	1,3757	+ 7	*G*	1,3779	+ 29
H	1,3793	—	*H*	1,3821	—

* zeigt Verwaschenheit der betreffenden Linie an. *b* liess sich für die 2. Lösung der starken Absorption halber überhaupt nicht einstellen. Der Gang der ν, und noch mehr der Δa zeigt die anomale Dispersion, und der Vergleich

1) Für diese Strahlen ist somit die auflösende Kraft des Prismas ausserordentlich klein. (Bd. I. p. 310).

beider Tabellen die Zunahme der Anomalie mit der Concentration. Die Strahlen zwischen E und C sind völlig absorbirt, und damit eine Messung innerhalb des Absorptionsstreifens unmöglich.

103. Aehnliche Resultate liefert eine alcoholische Fuchsinlösung. Nur ist die Anomalie hier sehr viel stärker ausgeprägt, entsprechend der sehr starken Absorption des Fuchsins im Gebiete zwischen D und F. Auch hier lässt sich keine Entscheidung fällen, wie die Dispersionscurve im Gebiete der Absorption verläuft. Kundt lässt daher die Frage offen, ob der Brechungsindex innerhalb des Streifens mit abnehmender Wellenlänge continuirlich von grossen zu kleinen Werthen übergehe, oder ob er einen Sprung erleide, oder ob gar den absorbirten Strahlen überhaupt kein bestimmter Brechungsindex zukomme, sie vielmehr in eigenthümlicher Weise zerstreut würden.

Was diese Frage betrifft, so war vor Kundt schon Christiansen[1]) weiter gekommen. Wir gehen daher jetzt zu einer Besprechung von dessen zweiter Arbeit über. Christiansen hatte aus seinen Versuchen über die Totalreflexion an der mit Fuchsinlösung befeuchteten Hypotenuse eines Glasprismas richtig auf anomale Dispersion geschlossen. Zahlenmässige Bestimmungen nimmt er vor an Hohlprismen mit einem brechenden Winkel von nur ungefähr einem Grad. Diese stellt er sich her, indem er Glasplatten durch eine Schraubenvorrichtung in die gewünschte geneigte Lage zu einander bringt und einen Tropfen der Lösung durch capillare Anziehung in den keilförmigen Zwischenraum aufsaugen lässt. Die Flüssigkeitsschicht der Prismen ist sehr dünn; die Absorption übt darum einen weniger störenden Einfluss aus, wie bei den grossen Winkeln Kundt's. Dagegen sind die Messungen mit so grossen Fehlern behaftet (bis zu 5 Einheiten der zweiten Decimale), dass Kundt sie nicht als Beweis gelten lässt. Christiansen findet nämlich einen stetigen Verlauf der Dispersionscurve im Absorptionsstreifen, und eine stetige Zunahme der Anomalie mit wachsender Concentration, wie aus der folgenden Tabelle und der Fig. 6 augenfällig hervorgeht.

Tabelle 2.

Dispersion von Fuchsinlösungen nach Christiansen.

Fraunhofer-Linie	18,8 % Fuchsin	17 % Fuchsin	8 % Fuchsin	2,5 % Fuchsin
B	1,450	1,426	—	1,384
C	1,502	1,493	1,456	—
D	1,561	1,548	1,502	1,419
$D\ ^1/_2\ E$	1,490	1,492	1,456	—
F	1,312	1,344	1,372	1,373
G	1,285	1,322	1,354	1,367
H	1,312	1,344	1,372	1,373

1) C. Christiansen. Ueber die Brechungsverhältnisse des Fuchsins. Pogg. Ann. **143**. p. 250—258 (1871). Ann. chim. et phys. (4) **25**. p. 400—403 (1872). — C. Christiansen. Zur Farbenzerstreuung des Fuchsins. Pogg. Ann. **146**. p. 154—155 (1872).

Wir wollen hier gleich bemerken, dass Christiansen's Ergebniss durch spätere genauere Messungen bestätigt worden ist. Die Dispersionscurve verläuft stetig im Absorptionsstreifen.

104. Christiansen macht noch einige weitere interessante Bemerkungen. Dass verschiedene stark gefärbte Körper keine Oberflächenfarbe zeigen, beruht häufig auf ungeeigneten Untersuchungsmethoden.

Nimmt man solche Körper z. B in feinem Pulver, streut das Pulver auf matt schwarzes Papier, giesst darüber Terpentinöl, und legt über das Ganze ein Prisma, dessen untere Seite durch Oel befeuchtet wird, so tritt, wenigstens in einzelnen Fällen, eine schöne Metallfarbe hervor. Ferner zeigen Platten von festem Fuchsin, in verschiedene Oele gebracht, grosse Verschiedenheiten der Oberflächenfarbe. Die Erklärung dieser Erscheinung giebt Christiansen

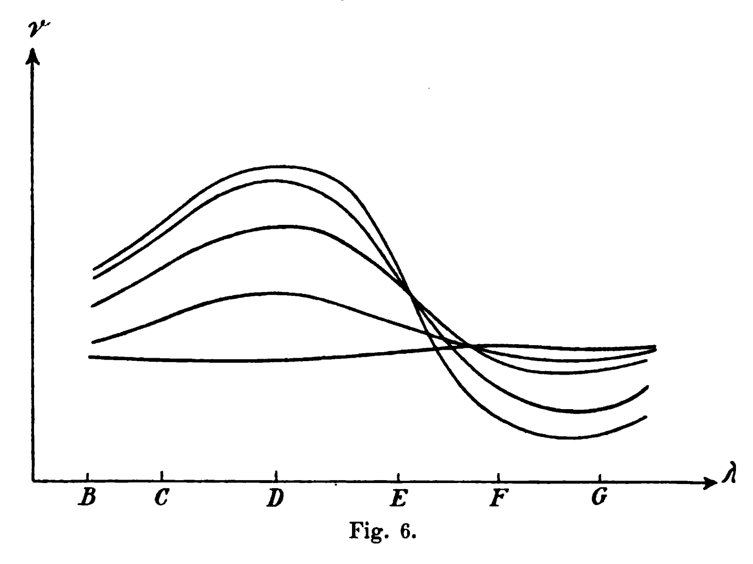


Fig. 6.

nicht. Sie ist die folgende: Die Intensität R des reflectirten Lichtes hängt nach den Formeln der Metallreflexion ab sowohl vom Brechungsindex wie vom Extinctionsindex. Diese beiden Grössen aber variiren bei stark absorbirenden Körpern mit dem Einfallswinkel (vergl. § 132). Ferner hängt R ab von der Natur des angrenzenden durchsichtigen Mediums. Die Dispersion des letzteren ändert sich nur wenig mit der Wellenlänge, die des anomal dispergirenden Mediums aber in gewissen Spectralbezirken sehr schnell. Die Folge dieser Umstände ist der Wechsel der Oberflächenfarbe sowohl mit dem Einfallswinkel, wie mit der Natur (d. h. mit den Brechungsverhältnissen) des angrenzenden Mediums [1].

Die von der Theorie geforderte Abhängigkeit der Brechung vom Einfallswinkel sucht Kundt bereits nachzuweisen, indessen mit negativem Resultat. Der Brechungsindex der C-Linie für eine Fuchsinlösung, mit Prismen von 45^0 und 25^0 brechendem Winkel gemessen, ist nicht merklich verschieden.

---

1) Näheres darüber: B. Walter, Die Oberflächen oder Schillerfarben. **Braunschweig** 1895.

Wir werden später sehen, dass es mit vervollkommneten Mitteln dennoch gelingt, diese Abhängigkeit nachzuweisen.

105. Veranlasst durch Christiansen's und Kundt's Arbeiten beschreibt Talbot[1]) ein Experiment, das er schon vor dreissig Jahren angestellt, aber nicht veröffentlicht habe. Er brachte einen Tropfen der Lösung eines Chromsalzes zwischen zwei Glasplatten. Nach einiger Zeit hatten sich darin kleine Krystalle gebildet, die als Prismen wirkten. Jedes erzeugte zwei entgegengesetzt polarisirte Spectren, deren eines anomal war. Das Experiment war indessen sehr schwierig, die Krystalle lösten sich infolge der Wärme der Hand oder des Auges sehr schnell wieder auf, und darum sah er von einer Veröffentlichung ab. Brewster, dem er von der Sache erzählte, vermuthete eine Täuschung, da er nicht an die Möglichkeit dieses anomalen Verhaltens glaubte (vgl. §. 91).

Tait[2]) stellt die Frage, ob die Erscheinung nicht ähnlich wie die Uebercorrection eines achromatischen Systems gedeutet werden könne. Man könne Le Roux's Resultat erhalten, wenn man z. B. ein Hohlprisma mit einer Mischung von zwei Gasen fülle, deren eines stärker, das zweite weniger breche als Luft, während das zweite zugleich geringer dispergire als das erste. Er beschreibt, dass er Versuche mit Flüssigkeitsgemischen gemacht habe, die in der That Resultate, wie diejenigen Le Roux's, Christiansen's und Kundt's ergeben hätten.

Soret[3]) erleichtert die Beobachtung durch einen Kunstgriff. Er stellt das mit alcoholischer Fuchsinlösung gefüllte Hohlprisma in einen Trog mit parallelen Glasplatten, und füllt diesen Trog mit reinem Alcohol. Ohne weiteres ist klar, dass der gesammte Alcohol, den wir nunmehr als Schicht mit parallelen Wänden auffassen, keine Dispersion hervorbringt. Es bleibt nur die Dispersion der Fuchsintheilchen, die, wie wir uns vorstellen mögen, in prismatischer Anhäufung in dem Alcohol schwimmen. Infolgedessen ist das Spectrum nicht durch die Dispersion des Alcohols modificirt, und die Erscheinung lässt sich nicht allein reiner, sondern auch, wie der Versuch zeigt, mit ziemlich verdünnten Lösungen sehr gut beobachten.

Sirks[4]) bestimmt die Dispersion des amorphen Selens, indem er es zwischen Glasplatten in dünner Schicht schmilzt, und eine Interferenzmethode anwendet. Es gelingt ihm in gleicher Weise Fuchsin zu schmelzen, und in demjenigen Theil des Roth, für den das Fuchsin gut durchlässig ist, die folgenden Brechungsindices zu bestimmen:

---

1) H. F. Talbot, Note on some anomalous spectra, Edinb. Proc. **7.** p. 408—410 (1871).

2) P. G. Tait, On anomalous spectra, ebda. **7.** p. 410—412 (1871).

3) J. L. Soret, Ueber die anomale Dispersion einiger Substanzen. Pogg. Ann. **143.** p. 325—327 (1871); Arch. sci. phys. et nat. (2) **40.** p. 280—283 (1871); **44.** p. 81—84 (1872); Ann. chim. et phys. (4) **25.** p. 412—413 (1872); Phil. Mag. (4) **44.** p. 395—396 (1872).

4) J. L. Sirks, Ueber die Refraction und Dispersion der Selens. Pogg. Ann. **143.** p. 429—439 (1871); Ann. chim. et phys. (4) **26.** p. 286—287 (1872).

$$\nu_A = 2{,}10$$
$$\nu_a = 2{,}18$$
$$\nu_B = 2{,}30$$
$$\nu_C = 2{,}44$$

Die Zahlen stimmen ziemlich gut mit den späteren, exacteren Messungen Pflüger's[1]) überein. Man ersieht aus ihnen die hohen Werthe und das schnelle Anwachsen der Dispersionscurve bei Annäherung an den kurz hinter C beginnenden Absorptionsstreifen.

106. Wernicke[2]) hat als erster die Absorption des festen Fuchsins zu messen versucht, indem er zwei verschieden dicke Schichten des Farbstoffs aus alcoholischer Lösung auf eine Glasplatte niederschlug, und die eine Schicht vor die obere, die andere vor die untere Spalthälfte eines Vierordt'schen Spectrophometers brachte. In bekannter Weise kann man dann die der Dickendifferenz der Farbstoffschichten entsprechende Absorption ermitteln. Leider hat Wernicke diese Dickendifferenz nicht in absolutem Werth bestimmt. Aus seinen Zahlen geht darum nur das An- und Abschwellen der Absorption beim Durchgang durch den Absorptionsstreifen hervor.

Wernicke hat dann weiter eine, auf diesen Absorptionsmessungen beruhende Methode zur Bestimmung der Brechungsindices des festen Fuchsins innerhalb des Absorptionsstreifens angewandt. Diese Methode ist freilich principiell falsch. Sie beruht auf der Voraussetzung, dass der Brechungsindex stark absorbirender Körper sich nicht so erheblich mit dem Einfallswinkel ändere, um die Resultate der Messung sehr zu fälschen. Diese Annahme Wernicke's ist aber, wie wir später sehen werden, unrichtig, und damit werden seine quantitativen Resultate werthlos. Wohl aber hat Wernicke durch seine Arbeiten das Resultat Christiansen's, den stetigen Verlauf der Dispersionscurve innerhalb der Absorptionsstreifen, bestätigt.

Seine Methode besteht darin, die Absorption der Fuchsinschichten zu messen einmal bei senkrechtem, ein zweites Mal bei schiefem Auffall des Lichtes. Im ersteren Falle ist der Weg des Lichtes innerhalb der Fuchsinschicht gleich der Schichtdicke d. Im zweiten Falle ist er $\frac{d}{\cos r}$, wo r der unbekannte Winkel ist, den der Strahl nach sener Brechung innerhalb der Fuchsinschicht mit dem Einfallslot macht. Wenn nun der Brechungsindex ν nur in zu vernachlässigender Weise vom Einfallswinkel abhängt (und dies ist eben nicht richtig), dann gilt die Beziehung:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \nu,$$

und dann kann man r und damit ν in einfacher Weise aus den Absorptionen bei senkrechter und schiefer Incidenz berechnen.

1) Vgl. § 239.

2) W. Wernicke, Ueber die Absorption und Brechung des Lichtes in metallisch undurchsichtigen Körpern. Berl. Ber. 1874 p. 728—737; Pogg. Ann. **155**. p. 87—95 (1875).

Die so bestimmte Dispersionscurve hat nun in der That innerhalb des Absorptionsstreifens einen stetigen Verlauf, von ganz derselben Form, wie bei Christiansen (Fig. 3). Aber die Absolutwerthe des Brechungsindex sind aus den oben angegebenen Gründen unrichtig, und sollen darum nicht wiedergegeben werden.

Wernicke hat weiter den Versuch gemacht, ein Prisma aus festem Fuchsin herzustellen, — wie, das giebt er nicht an (vermuthlich durch Eindampfen der Lösung in einem sehr spitzen Hohlprisma). Er konnte an demselben Messungen im Roth und Blau anstellen. Die erhaltenen Werthe zeigen anomale Dispersion, insofern die ν für Roth sehr viel grösser sind, als für Blau. Sie sind aber unrichtig, und zwar erheblich zu klein, da das Prisma, wie Hr. Wernicke dem Verfasser mittheilte, noch Spuren von Alcohol enthielt.

107. Die am Eingang dieses Kapitels erwähnte Methode, die Dispersion metallisch reflectirender Körper aus den Constanten der elliptischen Polarisation zu berechnen, haben im Zeitraume bis 1883 E. Wiedemann, Lundquist und Merkel in principiell richtiger Weise angewandt. Ihre Resultate sind indessen mit erheblichen Fehlern behaftet. Wir kommen später darauf zurück.

108. Zwei Methoden zur Beobachtung der Erscheinung geben Osnobischin und Mach[1]) an.

Die erste ist eine Interferenzmethode. Man lasse den einen zweier interferirender Strahlen durch eine Fuchsinschicht oder Lösung hindurchtreten, wobei man sorge, dass der andere Strahl durch irgend ein Mittel, das keinen neuen Gangunterschied hervorbringt, genügend geschwächt werde, um gegenüber dem in Fuchsin geschwächten nicht zu stark zu sein. Betrachtet man dann das Interferenzspectrum, so erkennt man unmittelbar den anomalen Gang der Verzögerung in der Fuchsinschicht.

Die zweite Methode ist eine Modification der Totalreflexionsmethode. Betrachtet man einen horizontalen Licht-Spalt durch ein total reflectirendes Prisma von verticaler brechender Kante, und löst die Spalte durch ein Prisma mit horizontaler brechender Kante auf, so erscheint das Spectrum durch eine schiefe, dem Newton'schen „blauen Bogen" entsprechende Grenzcurve in einen dunkleren und helleren Theil zerschnitten. Benetzt man nun die reflectirende Fläche mit Fuchsinlösung, so besteht die Grenzcurve aus zwei von einander getrennten Aesten. Dieselben Curven erhält man auch, soweit die Absorption nicht hinderlich ist, im durchgelassenen Licht.

Wir erwähnen schon hier eine spätere Vervollkommnung der Methode durch Mach und Arbes[2]). Die von dem Lichtspalt S (Figur 7) kommenden Strahlen werden durch eine Linse auf der Hypotenusenfläche einer Combination von zwei totalreflectirenden Prismen concentrirt, die reflectirten und durch-

---

1) G. v. Osnobischin u. E. Mach, Versuche über anomale Dispersion mit Hilfe der Interferenz. Carl's Repert. **11.** p. 178—180 (1875); Wien. Anz. **12.** p. 51—53, 82—83 (1875).

2) E. Mach und J. Arbes, Einige Versuche über totale Reflexion und anomale Dispersion. Wied. Ann. **27.** p. 436—444 (1886); Wien. Ber. **92.** II. p. 416—426 (1885).

gelassenen Strahlen durch Linsen und Prismen P zu zwei reellen Spectren Sp senkrecht zur Zeichnungsebene ausgebreitet, die man auf einen Schirm projiciren und bequem demonstriren kann. Bringt man eine Fuchsinlösung zwischen die beiden totalreflectirenden Prismen, so zeigt das reflectirte Spectrum die Helligkeitsvertheilung der Fig. 8, mit der Curve $mnpq$ der Totalreflexion. Für den ganz dunklen (in Wirklichkeit verwaschenen) Streifen bei der Spectrallinie E wird wegen Gleichheit der Brechungsindices des Glases und der Fuchsinlösung überhaupt kein Licht reflectirt. Das durchgelassene Spectrum zeigt dieselbe Erscheinung in umgekehrter Helligkeitsvertheilung. aber durch Absorption ein wenig verändert.

109. Gegen die Kundt'sche Auffassung der Erscheinung sind später noch einige Angriffe gerichtet worden, die wir kurz erwähnen wollen. de Klercker[1]) beobachtet nach einer etwas modificirten Soret'schen Methode.

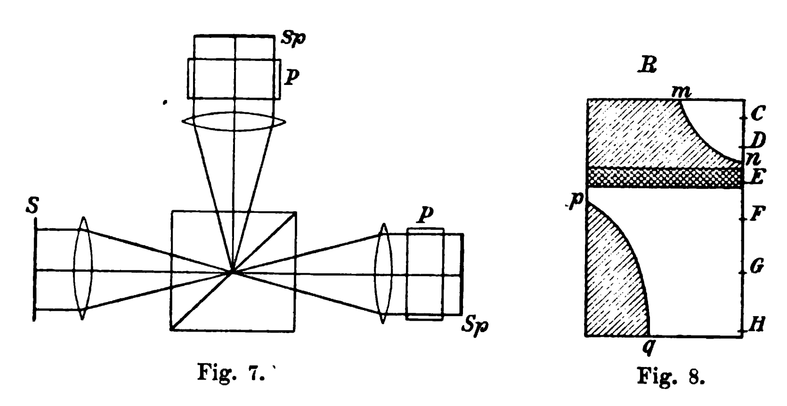


Fig. 7. Fig. 8.

Er nimmt zwei Hohlprismen, gefüllt mit Alcohol, von gleichem brechenden Winkel, die er in entgegengesetztem Sinn auf dem Spectrometertisch aufbaut. Es findet dann keine Ablenkung des Strahls statt. Fügt man aber zu dem einen Prisma Fuchsin, und vergrössert die Concentration allmählich, so sieht man ein Spectrum entstehen, dessen blauer Theil seine Lage und Breite mit wachsender Concentration unverändert beibehält, während der rothe und gelbe, in der normalen Reihenfolge der Farben, sich erstens immer mehr verbreitert, und zweitens immer weiter von dem blauen Theil abrückt, so dass ein dunkler Zwischenraum entsteht.

Die Erklärung soll die sein, dass die letztere Strahlenpartie von den Fuchsintheilchen in ihrer Geschwindigkeit verzögert wird, während der andere Theil des Spectrums keinerlei Einwirkung erleidet. Das Spectrum wird also auseinandergerissen.

Die Arbeit ist nur ein Beweis dafür, zu welchen Fehlern man durch die voreilige Interpretation eines mit mangelhaften Hülfsmitteln und ohne Controllversuche angestellten Experimentes gelangen kann.

1) de Klercker, Sur le spectre anomale de la lumière, C. R. **89**. p. 734—736 (1879). Ak. Handl. Bihang. Stockholm **5**, Nr. 20 (1878—1880).

Auch v. Lang[1]) hat noch im Jahre 1881 ein zweites Mal das Auftreten anomaler Dispersion in Frage gestellt. Er misst die Brechungsindices einer, wie er sagt, „concentrirten“ Cyaninlösung mittelst der totalreflectrometrischen und einer Interferenz-Methode, und erhält dabei eine deutliche Anomalie für die Wellenlängen in unmittelbarer Nähe der Absorption, dagegen für das Roth kleinere Werte des ν als für das Blau. Anstatt nun aber daraus den richtigen Schluss zu ziehen, dass seine Concentration eben noch nicht gross genug war, um die Anomalie in ausgeprägter Form (ganzes Roth stärker abgelenkt als Blau) zu zeigen, wiederholt er seine Behauptung, die rothen Strahlen würden nicht stärker gebrochen, als die blauen, und das entgegengesetzte Resultat Kundt's und Anderer sei der „Mangelhaftigkeit der spectralen Methode“ zuzuschreiben.

Pulfrich[2]) hat diese Behauptung sehr hübsch dadurch widerlegt, dass er die v. Lang'sche Lösung als zu wenig concentrirt nachweist, und zeigt, wie die Zahlen sehr gut in den Rahmen seiner eigenen Beobachtungen über das Verhalten verschieden concentrirter Lösungen hineinpassen, ja sogar das Ketteler'sche Dispersionsgesetz befriedigen. Die Pulfrich'sche Abhandlung steht im Zusammenhang mit Arbeiten zur Prüfung der Dispersionsformeln, die wir später noch zu besprechen haben. Uebrigens hatte auch Kundt[3]) schon gesagt: Als anomale Dispersion ist nicht nur der Fall zu betrachten, wo die Anomalie so weit geht, dass das blaue Licht weniger gebrochen wird als das rothe, sondern wenn nur überhaupt ein Strahl längerer Wellenlänge stärker gebrochen wird, als ein solcher von kürzerer.

ZWEITER ABSCHNITT.

Theorien der Dispersion.

Bezeichnungen dieses Abschnittes:

- z Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahls.
- τ Schwingungsdauer des Lichtes.
- ν Brechungsindex.
- $\varkappa$ Extinctionsindex (Definition § 131).
- μ Masse des Aethers im Einheitsvolum
- $\mathfrak{e}$ Elasticitätsconstante des Aethers
- ξ x-coordinate der Aetherverschiebung
- $\mathfrak{A}$ Amplitude der Aetherschwingung
- c_0 Lichtgeschwindigkeit im freien Aether
- λ Lichtwellenlänge im freien Aether

(die letzten sechs Grössen: } Aether.)

1) V. v. Lang, Bestimmung des Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung. Wien. Ber. **84**. p. 361—382. (1882).

2) C. Pulfrich, Entgegnung auf die Abhandlung des Herrn. V. v. Lang: Bestimmung des Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung. Wied. Anm. **16**. p. 335—348. 1882); (vergl. auch G. Sieben, Untersuchung über die anomale Dispersion des Lichtes in concentrirten, alcoholischen Cyaninlösungen, mit Rücksicht auf die hierauf bezügliche Arbeit des Herrn V. v. Lang; Carl. Rep. **18**. p. 737—747 (1882).

3) A. Kundt, Pogg. Ann. **143**. p. 260 (1871).

m	Masse der Körpertheilchen (Molecüle, Electronen) im Einheitsvolum	ponderable Materie.
$\mathfrak{x}$	x-Coordinate der Verschiebung der Körpertheilchen	
A	Amplitude der Schwingung der Körpertheilchen	
Δ	Phasendifferenz der Schwingungen der Körpertheilchen gegen die Aetherschwingungen	
τ_m	Eigenschwingungsdauer der Körpertheilchen	
λ_m	Wellenlänge dieser Eigenschwingung, gemessen in Aether, definirt durch $\lambda_m = c_o \tau_m$	
τ_μ	Schwingungsdauer des Maximums der Absorption	
c	Lichtgeschwindigkeit im ponderablen Medium.	
l	Lichtwellenlänge „ „ „	
X	x-Componente der electrischen Kraft.	
L	„ „ „ magnetischen Kraft.	
$\mathfrak{X}$	„ „ „ electrischen Verschiebung $\left(\mathfrak{X} = \frac{\varepsilon X}{4\pi}\right)$.	
$\mathfrak{L}$	„ „ des magnetischen Moments $\left(\mathfrak{L} = \frac{\mu L}{4\pi}\right)$.	
u	„ „ der Dichte des Gesammtstromes (Verschiebungs- plus Leitungs- plus Convectionsstrom).	
u_l	„ „ der Dichte des Leitungsstromes ($u_l = \sigma X$).	
ε	Dielectricitätsconstante.	
μ	Magnetisirungsconstante.	
σ	Specifische Leitfähigkeit.	

I. Mechanische Theorieen.

a. Einleitung.

110. Hand in Hand mit den im vorigen Abschnitt besprochenen ersten experimentellen Arbeiten über anomale Dispersion gehen die Bemühungen, eine theoretische Begründung des Phänomens zu liefern. Wir besprechen sie in möglichst historischer Reihenfolge[1]).

Die Zahl der Theorieen ist Legion. Wir können aber die Bemerkung nicht unterdrücken, dass die auf eine klare und verständliche Darstellung verwendete Sorgfalt bei vielen Autoren leider nur im umgekehrten Verhältniss zu der Zahl und Länge der Abhandlungen steht. Ihr Studium ist aus diesem Grunde recht mühsam und unerfreulich.

Zur Vereinfachung des Problems wollen wir im folgenden alle zu betrachtenden Körper als homogen und isotrop voraussetzen. Wir wollen ferner nur ebene, polarisirte Wellen annehmen, die sich nach der z-Achse fortpflanzen. Die Verschiebung der schwingenden Theilchen erfolge in Richtung der x-Achse; sie werde für Aether mit ξ bezeichnet. Nennen wir e die Elasticitätsconstante (Scherungsmodulus), μ die Dichtigkeit des reinen

---

1) Vgl. zu dieser Darstellung die folgenden zusammenfassenden Arbeiten: de St. Venant, Sur les diverses manières de présenter la théorie des ondes lumineuses. Ann. chim. et phys. (4) **25**. p. 335—381 (1872); P. Drude, In wieweit genügen die bisherigen Lichttheorieen den Anforderungen der practischen Physik? Gött. Nachr. p. 366—412 (1892); E. Carvallo, Sur les théories et formules de dispersion. Rapp. prés. au congrès Intern. de Physique II. p. 175—199. Paris 1900; A. Breuer, Uebersichtliche Darstellung der math. Theorieen über die Dispersion des Lichtes. I. Hannover 1890. II. Erfurt 1891.

Aethers, so lautet die Differentialgleichung einer solchen Wellenbewegung im **reinen** Aether:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}. \tag{1}$$

Darin steht links die **Kraft pro Volumeinheit**, die der Aether vermöge der ihm ertheilten Beschleunigung erleidet, rechts dieselbe Kraft, gemessen durch die elastische Deformation des Aethers.

Ein particuläres Integral der Gleichung ist:

$$\xi = \mathfrak{A} \sin \frac{2\pi}{\tau}\left(t - \frac{z}{c_0}\right). \tag{1a}$$

Es stellt eine ebene, polarisirte Lichtwelle dar, die sich mit der Geschwindigkeit

$$c_0 = \sqrt{\frac{e}{\mu}} \tag{2}$$

der positiven z-Achse entlang bewegt. $\mathfrak{A}$ bedeutet die Amplitude der schwingenden Aethertheilchen, τ die Schwingungsdauer. Setzen wir die Wellenlänge

$$\lambda = c_0 \, \tau, \tag{3}$$

so können wir (1a) auch schreiben:

$$\xi = \mathfrak{A} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{\lambda}\right). \tag{4}$$

Die Erfahrung ergiebt nun, dass die Geschwindigkeit c_0 im **reinen Aether** für alle Wellenlängen dieselbe ist. Man schliesst dies in bekannter Weise aus dem Fehlen jeglicher characteristischen Erscheinung, die das Licht der Fixsterne oder Planeten bei einer vorhandenen Verschiedenheit von c_0 für verschiedene Farben darbieten müsste.

In den **durchsichtigen Körpern**, die wir uns als ein Gemisch von Aether und Materie vorstellen, ist die Geschwindigkeit und damit die Wellenlänge nach dem bekannten **Foucault**'schen Versuch erstlich kleiner als im reinen Aether (Weltenraum oder Vacuum), und zweitens abhängig von der Wellenlänge. Nennen wir:

c die Lichtgeschwindigkeit im Körper

l die Wellenlänge im Körper,

so heisst das Verhältnis:

$$\frac{c_0}{c} = \frac{\lambda}{l} = \nu \tag{5}$$

der **Brechungsindex** des Körpers, und Gleichung (4) schreibt sich für den Körper:

$$\xi = \mathfrak{A} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{l}\right) = \mathfrak{A} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \nu \frac{z}{\lambda}\right). \tag{6}$$

111. Die Abhängigkeit des c von der Wellenlänge nennt man „Dispersion“. Und zwar lehrt die Erfahrung, dass in durchsichtigen Körpern c mit abnehmender Wellenlänge λ abnimmt. Also nimmt ν mit abnehmendem λ zu. Dies Verhalten stellen wir graphisch dar, indem wir die λ als Abscissen,

die ν als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinatensystems auftragen. Die Curve $\nu = f(\lambda)$, die sogenannte „Dispersionscurve", kehrt für alle durchsichtigen Körper im Gebiete des sichtbaren Spectrums ihre convexe Seite nach unten. Mit abnehmendem λ, also ins Gebiet des Ultravioletten hinein, nimmt die Krümmung zu. Mit zunehmendem λ, im Ultraroth, wechselt die Krümmung durch einen, im allgemeinen im Ultraroth liegenden Wendepunkt hindurch, das Vorzeichen. Als Beispiel geben wir die Dispersionscurven in den §§ 258—267, Fig. 33 und 36. Es sei ausdrücklich bemerkt, dass in der Mitte des vorigen Jahrhunderts, zur Zeit des Erscheinens der ersten theoretischen Arbeiten über Dispersion, nur die Verhältnisse im sichtbaren Spectrum, d. h. also nur eine nach unten convexe Form der Curve bekannt war.

Die elastische Theorie weiss nun die geringere Fortpflanzungsgeschwindigkeit in durchsichtigen Medien sehr einfach zu erklären. Sie nimmt an, dass der Aether in den Medien entweder eine geringere Elasticität ϵ (Neumann), oder eine grössere Dichte μ (Fresnel) habe, wie im Weltenraum. Aus Gleichung (2) folgt dann ohne weiteres $c < c_0$.

Bei beiden Annahmen ergiebt sich aber keine Verschiedenheit des c für verschiedene Wellenlängen, d. h. die Erscheinungen der Dispersion sind in der einfachen, elastischen Theorie nicht enthalten.

112. Um sie darzustellen, ist man darum genöthigt, Nebenannahmen zu machen, und es liegt offenbar nahe, der ponderablen Materie Einfluss auf die Aethervorgänge zuzuschreiben. An eine Betheiligung der gewöhnlichen elastischen Kräfte der Materie darf man freilich kaum denken, wenn man die geringe Geschwindigkeit der durch diese bewirkten Schallwellen mit der Lichtgeschwindigkeit vergleicht. Die gewöhnlichen elastischen Kräfte werden nun immer bezogen auf Volumelemente, die gross sind im Vergleich zur Wirkungssphäre der Molecüle, die also eine grosse Anzahl von Molecülen enthalten und innerhalb deren die Materie als continuirlich vertheilt angenommen werden kann. Wir werden darum schliessen dürfen, dass wir bei einer Darstellung der Dispersion zu kleineren Grössenordnungen hinabsteigen und eventuell die Einzelwirkungen der Molecüle berücksichtigen müssen.

In diesem Sinne ist das Problem nun in der That von Anfang an angefasst worden. Aeltere Autoren, wie Cauchy, Neumann, Briot u. A. haben sich indessen nicht entschliessen können die Bewegung der ponderablen Molecüle zu berücksichtigen. Sie beschränken sich vielmehr darauf, den Einfluss der Molecüle durch Zusatzglieder in der Schwingungsgleichung des Aethers darzustellen, oder wenn sie eine besondere Gleichung für die ponderablen Molecüle aufstellen, sie nicht zu integriren, sondern durch die Annahme verschwindend kleiner Amplituden ihrer Mitbewegung aus der Welt zu schaffen.

Die Grundlage ihrer Theorie bildet also nur eine Gleichung [1]), die wir in Zukunft (einem Vorschlage Drude's folgend) die Hauptgleichung

1) bezw. im allgemeinen Falle (Kugelwelle) ein Gleichungstripel.

nennen wollen. Das Resultat ist dann eine Dispersionsformel, die sich den vor Entdeckung der anomalen Dispersion bekannten Erscheinungen befriedigend anpasst.

Einen etwas freieren Standpunkt vertreten nur O'Brien und Boussinesq, indem sie die Molecüle mit sehr kleiner Amplitude in gleicher Phase mit dem Aether mitschwingen lassen. Erst Sellmeier hat auch die Beschränkung in Bezug auf die Phase fallen lassen, und damit die Darstellung der anomalen Dispersion ermöglicht. Seine Theorie läuft im Princip darauf hinaus, den Körpertheilchen die Möglichkeit von Eigenschwingungen und damit unter Umständen grosser Amplituden zuzugestehen, und somit für sie eine zweite, zu integrirende Differentialgleichung aufzustellen, ein Gedanke, der dann von Helmholtz erweitert worden ist.

Helmholtz hat dasjenige System von nunmehr zwei Hauptgleichungen aufgestellt, das für die weitere Entwickelung der Theorie vorbildlich geworden ist. Die nach Helmholtz erschienenen Theorieen verfolgen mit wenigen Ausnahmen das Ziel, das Helmholtz'sche Gleichungssystem (wie wir sehen werden eine erweiterte Gleichung elastischer Schwingungen von Typus [1] combinirt mit der Gleichung einer gedämpften Pendelschwingung) je nach der besonderen Art der Grundvorstellungen, — seien sie elastischer oder electromagnetischer Natur, — umzuformen.

Wir wollen nun in dem folgenden Abschnitt in gedrängter Kürze diejenigen Theorieen betrachten, die den Fall anomaler Dispersion nicht einschliessen. Sie sind mit wenigen Ausnahmen vor Sellmeier's Arbeiten erschienen, und beanspruchen kaum mehr als historisches Interesse. Mit Sellmeier beginnt dann die Gruppe der modernen, den Fall anomaler Dispersion einschliessenden Theorieen, die wir ausführlicher behandeln werden.

b. Aeltere Theorieen, die den Fall anomaler Dispersion nicht einschliessen.

113. Young[1]) scheint als erster die Idee ausgesprochen zu haben, dass die Geschwindigkeit des Lichtes innerhalb eines ponderablen Körpers modificirt werde durch die Schwingungen der ponderablen Atome. Er hat die Idee aber nicht weiter ausgeführt. Challis[2]) versucht, ausgehend von dieser Bemerkung Young's, und unter der Annahme longitudinaler Aetherschwingungen, eine Theorie aufzustellen, aus der insbesondere bemerkenswerth ist, dass dem Aether innerhalb des Mediums dieselbe Dichte zugeschrieben wird, wie im Weltenraum. Gleichzeitig, ungefähr 1829, beginnen die Arbeiten von Cauchy[3]),

---

1) Th. Young, A course of lectures on natural philosophy and the mechanical arts. Bd. 2. p. 623. London 1807.

2) J. Challis, An Attempt to explain theoretically the different refrangibility of the rays of light, according to the hypothesis of undulations. Phil. Mag. (2). 8. p. 169—174 (1830).

3) A. Cauchy, Mémoire sur le mouvement d'un système de molécules qui s'attirent ou se repoussent à de très petites distances, et sur la théorie de la lumière. Mém. Ac. Sci. 9. p. 114—116 (1830). Mémoire sur la théorie de la lumière. Mém. Ac. Sci. 10. p. 293—316,

die einen vorläufigen Abschluss finden in dem ausführlichen „Mémoire sur la dispersion de la lumière“ von 1836.

Theorie von Cauchy.

114. Cauchy geht aus von folgender schon von Fresnel[1]) angestellter Ueberlegung. Die elastische Kraft $\mathfrak{e}\,\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}$ auf der rechten Seite von (1) wird in der Elasticitätstheorie abgeleitet unter der Voraussetzung, dass die Wirkungssphäre der, aus Wechselwirkungen zwischen den Molecülen des elastischen Mediums hervorgehenden elastischen Kräfte klein sei gegen die Wellenlänge. Um zu einer Dispersionstheorie zu gelangen, lässt Cauchy diese Voraussetzung fallen. Er nimmt an, dass im Aether innerhalb des Körpers die Wirkungssphäre der Aethermolecüle vergleichbar sei mit der Wellenlänge des Lichtes. Dann müssen bei der Herleitung der elastischen Kraft auch die höheren Differentialquotienten von ξ nach z berücksichtigt werden, und dies führt zu der Schwingungsgleichung:

$$\mu\,\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \mathfrak{e}\,\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + B'\,\frac{\partial^4 \xi}{\partial z^4} + B''\,\frac{\partial^6 \xi}{\partial z^6} + \cdots \tag{7}$$

deren Coefficienten rasch an Grösse abnehmen.

Wir integriren diese Gleichung mittelst des Ausdrucks

$$\xi = \mathfrak{A}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{l}\right).$$

Werden hieraus die Differentialquotienten gebildet und in (7) eingesetzt, so ergiebt sich als Bedingungsgleichung zwischen den Constanten:

$$-\mu\,\frac{(2\pi)^2}{\tau^2} = -\mathfrak{e}\,\frac{(2\pi)^2}{l^2} + B'\,\frac{(2\pi)^4}{l^4} - B''\,\frac{(2\pi)^6}{l^6} + \cdots \tag{8}$$

oder, da $\frac{l}{\tau} = c$, und $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\nu}$, und unter Einführung neuer Contanten, die Cauchy'sche Dispersionsformel:

$$\frac{1}{\nu^2} = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6} + \cdots \tag{9}$$

Darin ist B und D negativ.

(1831), Ferussac Bull. Sci. Math. **13**. p. 415—427 (1830); C. R. **2**. p. 207—208 (1836); Pogg. Ann. **39**. p. 48—65 (1863); Taylor Scient. Mem. **3**. p. 264—280 (1843). Lettres sur la théorie mathématique de la lumière. C. R. **2**. p. 182—185, 207—209, 427—428, 455—458 (1836). Mémoire sur les mouvements infiniments petits des systèmes de molécules sollicitées par des forces d'attractions ou de repulsion mutuelle. C. R. **8** p. 505—522, 589—597, 659—673, 719—731, 767—778 (1839). Mémoire sur les mouvements infiniment petits de deux systêmes de molécules qui se pénètrent mutuellement. C. R. **8**. p. 597—598, 779—783, 811—827 (1839)) Mémoire sur les lois de la dispersion plane et de la dispersion circulaire dans les milieux isophanes. C. R. **15**. p. 1076—1096 (1842). Sur les vibrations d'un double système de molécules et de l'éther contenu dans un corps cristallisée. C. R. **29**. p. 728—729 (1849). Note sur les vibrations transversales de l'éther et sur la dispersion des couleurs. C R. **31**. p. 842—843 (1850). Insbesondere: Mémoire sur la dispersion de la lumière, Prague 1836.

1) A. J. Fresnel, Ueber das Licht. Pogg. Ann. **12**. p. 216 (1828).

Die Formel ist nicht bequem, da ν nach der Gleichung $\nu = \frac{\lambda}{l}$ noch in l steckt. Unter der Annahme, dass die Coefficienten $A, B, C \ldots$ rasch an Grösse abnehmen, lässt sich aus (9) durch Umkehrung der Reihe ableiten: [1])

$$\nu^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \cdots, \tag{10}$$ [2])

oder auch:

$$\nu = a' + \frac{b'}{\lambda^2} + \frac{c'}{\lambda^4} + \cdots \tag{11}$$ [3])

worin die Coefficienten gleichfalls rasch an Grösse abnehmen.

Der Vergleich mit Fraunhofer'schen Werthen der Brechungsindices für durchsichtige Medien schien Cauchy zu zeigen, dass zwei Glieder der Reihe genügten, um die Dispersion im sichtbaren Spectrum, wo die Curve convex nach unten ist, ganz gut darzustellen. [4])

Gegen diese Annahme von Cauchy lässt sich ein schwerwiegender Einwand erheben. Wenn die Wirkungssphäre der Aethermolecüle innerhalb des Körpers vergleichbar sein soll mit der Wellenlänge, so müsste man schliessen, dass auch der Aether des Weltenraumes, in dem die Wellenlänge nur wenig grösser ist als im Körper, Dispersion zeigen müsste. Das ist aber nicht der Fall.

Ferner betrachtet Cauchy den Aether innerhalb eines homogenen Körpers selbst als homogen. Hiergegen lässt sich der Einwand erheben, dass der Aether um die Körpermolecüle herum atmosphärenartig verdichtet sein konnte. Cauchy dehnt darum später die Betrachtungen auf ein aus Aether- und Körpermolecülen bestehendes Doppelmedium aus, das sich wie ein einheitliches Medium verhalten soll [5]). Die periodischen Ungleichmässigkeiten in der Vertheilung des Aethers, hervorgerufen durch Kräfte seitens der Körpermolecüle, werden durch Bildung von Mittelwerthen beseitigt, und es ergiebt sich dieselbe Dispersionsformel.

115. Wir sehen, dass Cauchy in seinen ersten Arbeiten noch keinen directen Einfluss der Körpertheilchen auf die Bewegung des Aethers annimmt. Es entspinnt sich nun in den Jahren 1835—1845 insbesondere unter englischen Forschern eine lebhafte Discussion über das Problem der Dispersion,

---

1) Zur bequemeren Vergleichung schreiben wir auch die Coefficienten aller später abzuleitenden Dispersionsformeln von ähnlicher Art mit den Coefficienten A, B, C, etc., wenn darin die Wellenlänge l auftritt, a, b, c, etc., wenn darin die Wellenlänge λ auftritt, ohne Rücksicht auf die physikalische Bedeutung der Coefficienten.

2) F. Neumann. Vorlesung über Elasticität. p. 288. Leipzig 1885.

3) Vergl. A. Beer, Einleitung in die höhere Optik. p. 208. Braunschweig 1832. F. Verdet, Wellentheorie des Lichtes. Deutsch von Exner. Braunschweig. 1881. II. p. 22.

4) Weitere Untersuchungen sind in den Jahren 1835—1838 insbesondere angestellt worden von Baden-Powell, und zwar an einer Formel, die Baden-Powell unter Benutzung der ersten Veröffentlichungen Cauchy's abgeleitet hatte. Vergl. pag. 275.

5) Vergl. auch O. J. Broch, Besondere Gesetze der Wellenbewegung. Doves Rep. d. Phys. 7. p. 1—119 (1846).

in der die Frage über solche Kräfte zwischen Aether und Materie eine grosse Rolle spielt, der Cauchy'sche Ansatz aber im allgemeinen nicht verlassen, sondern nur in anderer, theilweise eleganterer Form wiedergegeben wird. Insbesondere sind zu nennen Baden-Powell, Tovey, Kelland, Earnshaw und O'Brien. Alle diese Forscher behandeln das Problem der Molecularkräfte im engen Anschluss an die Erscheinungen der Dispersion und zum Zwecke der Anwendung auf diese. Neben ihnen stehen andere, welche die Molecularkräfte für sich zum Gegenstand ihres Studiums machen. Auf diese kann hier nicht Bezug genommen werden.

Zu nennen ist ferner und in allererster Linie F. Neumann, der indessen an der Polemik keinerlei Antheil nimmt. Er veröffentlicht seine Ideen in einer kurzen Randbemerkung zu einer Arbeit über Doppelbrechung, und trägt sie im übrigen im Colleg vor. Sie sind infolgedessen erst im Jahre 1885 im vollen Umfange mit der Herausgabe der Neumann'schen Vorlesungen bekannt geworden.

Es ist sehr merkwürdig, dass viele dieser Abhandlungen in späteren, dasselbe Gebiet behandelnden Arbeiten sowohl, wie in zusammenfassenden Werken fast gar nicht erwähnt werden, und somit so ziemlich vergessen zu sein scheinen, trotzdem in ihnen zahlreiche Ideen, die man heute mit dem Namen anderer Forscher in Zusammenhang bringt, theils vollständig ausgeführt, theils im Keime enthalten sind. Das gilt insbesondere von der sogenannten Briot'schen Kraft, die schon von F. Neumann und O'Brien ausführlich behandelt worden ist. Ferner hat F. Neumann bereits die heute sogenannte Ketteler'sche oder Briot'sche Dispersionsformel gekannt. Ausser auf die Neumann'schen Ausführungen machen wir gerade auf O'Brien aufmerksam, den man fast nirgends citirt findet, der sich aber auszeichnet sowohl durch scharfsinnige Conceptionen, wie durch sehr elegante und klare mathematische Darstellung. Dass er als erster die Möglichkeit anomaler Dispersion erwähnt hat, wissen wir schon. Man wird aber erstaunt sein zu hören, dass auch die viel citirte Meyer'sche Theorie der anomalen Dispersion bereits von diesem Forscher entwickelt worden ist. Wir kommen auf diese Dinge im einzelnen zurück, wenn wir nunmehr zu einer kurzen Characteristik der verschiedenen Arbeiten dieser Epoche übergehen.

Baden-Powell[1]) entwickelt aus den ersten Arbeiten Cauchy's eine Dispersionsformel:

---

1) Baden-Powell, An abstract of the essential principles af M. Cauchy's view of the undulatory theory, leading to an explanation of the dispersion of light; with remarks. Phil. Mag. (3) 6. p. 16—25, 107—113, 189—193, 262—267, 374 (1835); Further observations on M. Cauchy's theory on the dispersion of light. ebd. (3) 8. p. 24—28. On the theory of dispersion. (3) 8. p. 112—114. On the formula of the dispersion of light derived from M. Cauchy's theory. (3) 8. p. 204—211. Further Observations etc. ebd. (3) 8. p. 305—309. p. 413. sämtl. 1836. Remarks on the formula of the dispersion of light. ebd. (3) 9. p. 116—119. On the dispersion of light. ebd. (3) 9. p. 477—478 (1837). Researches towards establishing a theory

$$\frac{1}{\nu} = C \frac{\sin \pi \frac{D}{l}}{\pi \frac{D}{l}}, \qquad (12)$$

die er an den Messungen Fraunhofer's, Rudberg's und seinen eigenen Messungen mit ziemlichem Erfolg prüft. Sie lässt sich mit einiger Annäherung auf die Form $\frac{1}{\nu} = a - \frac{b}{l^2}$ bringen.

Tovey[1]) behandelt das Problem in Unkenntniss der Cauchy'schen Originalarbeiten, aber auf Grund der ihm bekannten Cauchy'schen Ideen, und gelangt zu der Differentialgleichung (7) und damit zur Cauchy'schen Formel.

Kelland[2]) geht ebenfalls von Cauchy'schen Ideen aus, sowie von der Annahme gewisser symmetrischer Constellation der Atome. Er gelangt zu der Cauchy'schen Dispersionsformel.

Earnshaw[3]) polemisirt gegen die Annahme von der Wellenlänge vergleichbaren Abständen der Molecüle, die nothwendig zu Dispersion im freien Aether führe, und nicht mit der Transversalität der Wellen vereinbar sei. Ferner zeigt er, dass eine von Kelland angenommene, dem Newton'schen Gesetz folgende Molecularkraft unmöglich sei, da sie zu instabilen Verhältnissen führe. Er stellt darum schliesslich die Behauptung auf, dass die Annahme indirecter Einflüsse der ponderablen Molecüle nicht zu einer Dispersionstheorie führen könne, dass man vielmehr directe Wechselwirkungs-Kräfte zwischen Materie und Aether annehmen müsse.

---

af the dispersion of light. Phil. Trans. (1836) p. 249—254; ibd. (1836) p. 17—20; ibd. (1837), p. 19—34; ib. (1838) p. 67—72. Versuch zur Aufstellung einer Theorie der Dispersion des Lichtes. Pogg. Ann. **37**.p. 352—366 (1836). Remarks on the theory of the dispersion of light as connected with polarization. Phil. Trans. p. 253 (1838); p. 157 (1840). On some points in the theory of the dispersion of light, Phil. Mag. (3) **14**. A general and elementary view of the undulatory theory as applied to the dispersion of light, London 1841. On the dispersion of light, Rep. Brit. Ass. **11**. (1841). Comparison of some recently determined refractive indices with theory, Proc. Roy. Soc. **10**. p. 199 (1860).

1) John Tovey, On the relation between the velocity and length of a wave, in the undulatory theory of light. Phil. Mag. (3) **8**. p. 7—12. Further researches in the undulatory theory of light. ib. (3) **8**. p. 270—272. p. 500—506. (3) **9**. p. 420—429 (1836).

2) P. Kelland, On the dispersion of light, as explained by the hypothesis of finite intervals. Cambr. Trans. **6**. p. 153—185. On the motion of a system of particles, considered with reference to the phenomena of sound and heat. ib. **6**. II. p. 235—289 (1838). On molecular equilibrium. ib. **7**. I. p. 25—61 (1839). Remarks on a paper by Mr. O'Brien relative to the application of the undulatory theory to the explanation of dispersion. Phil. Mag. (3) **20**. p. 373—378. Reply to some Objections against the theory of molecular action according to Newtons law. Phil. Mag. (3) **21** (1842). p. 124, 202, 263, 422 ib. **21**. p. 116, 194. Professor Kelland's vindication of himself against the charges of the Rev. O'Brien ib. **21**. p. 344—346 (1842).

3) S. Earnshaw, On the nature of molecular forces which regulate the constitution of the luminiferous aether. Cambr. Trans. **7**. I. p. 97—112 (1842). On the theory of the dispersion of light. Phil. Mag. (3) **20**. p. 304—310 (1842). On the motion of luminous waves in an elastic medium, consisting of a system of detached particles, separated by finite intervals ib. p. 370—373, (3) **21**. p. 46—50 (1842). On the theory of the dispersion of light ib.

Theorie von O'Brien.

116. O'Brien[1]) entwickelt die Cauchy'sche Differentialgleichung in sehr eleganter Weise und führt etwas später als F. Neumann, dem hierfür die Priorität gebührt, aber in Unkenntniss der Neumann'schen Arbeit (vgl. weiter unten), eine direct zwischen Aether- und Körpermolecülen wirkende Kraft der Wechselwirkung ein, die er ebenso wie Neumann proportional der relativen Verschiebung der Aether- und Körpertheilchen setzt. Setzen wir die Verschiebung eines Körpertheilchens x, die Proportionalitätsconstante C, so würde die Kraft ausgedrückt werden durch

$$C(x-\xi). \tag{13}$$

Offenbar müssen wir diese Kraft auf der rechten Seite der Gleichung (1) addiren, und erhalten somit die Bewegungsgleichung[2]) für den Aether:

$$\mu\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}=\mathfrak{e}\frac{\partial^2\xi}{\partial z^2}+C(x-\xi)\cdot \tag{14}$$

Von den ponderablen Molecülen nehmen wir an, dass ihre Bewegung einer der Aethergleichung ganz analogen gehorcht. Wir müssen dann aber die Kraft der Wechselwirkung (dem Princip von Wirkung und Gegenwirkung entsprechend) auf der rechten Seite mit dem entgegengesetzten Zeichen addiren, wie in (14). Somit erhalten wir die Bewegungsgleichung der Molecüle (m die Dichtigkeit der Molecüle, $\mathfrak{e}'$ eine neue Constante):

$$m\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}=\mathfrak{e}'\frac{\partial^2 x}{\partial z^2}-C(x-\xi)\cdot \tag{15}$$

Zunächst nimmt O'Brien an, dass die Molecüle vollständig in Ruhe bleiben. Dies ist zulässig, wenn man ihre Masse im Vergleich zu der Masse der Aethermolecüle als sehr gross betrachtet. Dann ist $x=0$, (15) fällt weg und (14) reducirt sich auf:

$$\mu\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}=\mathfrak{e}\frac{\partial^2\xi}{\partial z^2}-C\xi\cdot \tag{16}$$

Wir integriren mittelst des Schwingungsausdrucks:

$$\xi=\mathfrak{A}\sin 2\pi\left(\frac{t}{\tau}-\frac{z}{l}\right)$$

---

p. 217—219. On the theory of molecular action according to Newtons law. ib. p. 340—342. Reply to Professor Kelland's defence of the Newtonian law of molecular action. ib. p. 437—444. A Reply to Professor Kelland's letter of november 1842. ib. (3) **22**. p. 22—24 (1843).

1) M. O'Brien, On the propagation of luminous waves in the interior of transparent media. Phil. Mag. (3) **20**. p. 201—216 (1842). Cambr. Trans. **7**. p. 397—439 (1842). A reply to some observations of Professor Kelland in the Philosophical Magazine for May 1842. ib. p. 484—487. Some additional remarks upon a communication of Professor Kelland ib. (3) **21**. p. 342—344 (1842) A reply to Professor Kelland's observations. ib. (3) **22**. p. 21—22 (1843).

2) O'Brien vernachlässigt darin absichtlich die höheren Differentialquotienten der Cauchy'schen Theorie, da ihm diese wegen des Fehlens von Dispersion im Weltenraum unwahrscheinlich erscheint, und er ausserdem nur untersuchen will, welchen Effect die Einführung des Gliedes $C(x-\xi)$ für sich allein habe.

und erhalten dadurch aus (16) die Bedingungsgleichung:

$$\frac{\mu(2\pi)^2}{\tau^2} = \frac{e(2\pi)^2}{l^2} + C. \tag{17}$$

Setzen wir $\frac{l}{\tau} = c$, $\frac{c_0}{c} = \nu$, und führen neue Constante ein, so bekommen wir die Dispersionsformel:

$$\frac{1}{\nu^2} = A + E l^2, \tag{18}$$

die man durch Einführung von $\lambda = \nu\, l$ und mit neuen Constanten auch schreiben kann:

$$\nu^2 = a - e\lambda^2. \tag{19}$$

Man sieht, sagt O'Brien, dass man Dispersion auch erhalten kann, ohne von der Annahme Cauchy's Gebrauch zu machen. O'Brien vergleicht die Formel (19) aber nicht mit der Erfahrung. Erst Briot, der diese Ableitung 21 Jahre später wieder auffindet, ohne O'Brien's und Neumann's Arbeiten zu kennen, meint, dass die Formel nicht der Erfahrung entspreche, und verwirft sie darum. In Wirklichkeit gilt die Formel, wie wir später sehen werden, in einem begrenzten Theil des Spectrums im Ultraroth.

O'Brien geht aber noch einen Schritt weiter. Er nimmt nunmehr an, dass die Bewegung der Molecüle nicht gleich Null sei, und er ist damit der erste, und (ausser Boussinesq) bis Sellmeier der einzige, der zwei getrennte Bewegungsgleichungen für Aether und Molecüle aufstellt und zu integriren versucht. Er kommt damit so nahe an die Auffassung Sellmeier's heran, dass es wohl der Mühe werth ist, seine Entwickelungen ausführlicher zu behandeln.

(14) und (15) stellen offenbar zwei getrennte Wellensysteme dar, das erstere im Aether mit der Geschwindigkeit c, das zweite in der Materie mit einer im allgemeinen anderen Geschwindigkeit sich fortbewegend. Wir machen nun die Hypothese, dass die Körpertheilchen mit derselben Schwingungsdauer oscilliren, wie die sie erregenden Aethertheilchen, von dem Aether also wie leichte Theilchen von einer Flüssigkeit mit hin- und hergeführt werden.[1]) Dies setzt die Fähigkeit der Körpertheilchen voraus, mit beliebigen Schwingungsdauern zu oscilliren. Dann ist jedenfalls die Geschwindigkeit und Wellenlänge der beiden Wellensysteme die gleiche. Die Auflösung der Gleichung lässt sich nun sehr elegant in folgender Form machen: nach den Grundsätzen der Wellenbewegung muss jedenfalls gelten:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}; \quad \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 x}{\partial z^2}; \tag{20}$$

---

1) Bei dieser Auffassungsweise muss man sich natürlich vorstellen, dass die gewöhnlichen elastischen Kräfte der Materie, von denen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwellen abhängt, von gänzlich anderer Natur sind, als die durch $e\,\partial^2 x/\partial z^2$ characterisirten. Dies ergiebt eine grosse Schwierigkeit sowohl für die O'Brien'sche, wie für die ähnliche Boussinesq'sche Darstellung (vergl. § 153).

Damit schreiben sich (14) und (15)

$$(\mu c^2 - \mathfrak{e}) \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} - C(x - \xi) = o \tag{21}$$

$$(m c^2 - \mathfrak{e}') \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + C(x - \xi) = o \cdot \tag{22}$$

Wir integriren mittelst der Ausdrücke:

$$\xi = \mathfrak{A} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{l}\right)$$

$$x = A \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{l}\right), \tag{23}$$

wo A die Amplitude der Molecülschwingungen bedeutet. Addiren wie (21) und (22), so folgt;

$$(\mu c^2 - \mathfrak{e}) \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + (m c^2 - \mathfrak{e}') \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} = o. \tag{24}$$

Werden die Differentialquotienten aus (23) gebildet und in (24) eingesetzt, so ergiebt sich das Verhältnis der Amplituden:

$$\frac{\mathfrak{A}}{A} = -\frac{m c^2 - \mathfrak{e}'}{\mu c^2 - \mathfrak{e}}. \tag{25}$$

Damit erhält man dann aus (21):

$$\frac{4\pi^2}{l^2} = \frac{C}{\mu c^2 - \mathfrak{e}} + \frac{C}{m c^2 - \mathfrak{e}'}, \tag{26}$$

also eine Dispersionsformel in Gestalt einer Beziehung zwischen l und c.

Wir nehmen nun weiter der Allgemeinheit wegen an, dass das Medium verschiedene Sorten von Molecülen mit verschiedenen Constanten m_1 $m_2 \ldots$ $\mathfrak{e}_1$ $\mathfrak{e}_2 \ldots$ enthalte. Dann bekommt die Dispersionsformel die Gestalt:

$$\frac{4\pi^2}{l^2} = \frac{C}{\mu c^2 - \mathfrak{e}} + \frac{C}{m_1 c^2 - \mathfrak{e}_1} + \frac{C}{m_2 c^2 - \mathfrak{e}_2} + \cdots = \sum \frac{C'}{c^2 - E}, \tag{27}$$

wo wir in der Summe neue Constanten eingeführt haben.

Den Beweis hierfür verspricht O'Brien zu geben, ist aber auf die Sache nicht mehr zurückgekommen. Der Beweis muss in einer Form geführt werden, die wir noch kennen lernen werden, und die in der Dispersionstheorie seit Sellmeier allgemein üblich geworden ist. Der Leser wird später selbst ermessen können, wie nahe O'Brien der modernen Anschauung gekommen ist. Er brauchte nur noch den Schritt zu thun, den Molecülen eine Eigenschwingungsdauer zu geben, die eigentlich eine Consequenz seiner übrigen Anschauungen sein würde, um die Sellmeier'sche Dispersionstheorie zu erhalten.

Die vorstehenden Rechnungen hat O'Brien auf Grund der Annahme durchgeführt, dass die Aether- und Körpermolecüle derart symmetrisch vertheilt sind, dass beide Molecülarten in nahezu gleicher Anzahl vorhanden sind. Man kann aber, so sagt er, auch annehmen, dass die Aethermolecüle in ungeheuer viel grösserer Anzahl vorhanden sind, wobei sie sich dann atmosphärenartig

um die ponderablen Molecüle verdichten würden. Die Durchführung dieser Idee würde die Coefficienten der Differentialgleichung (1) periodisch variabel machen. Er verspricht die Mittheilung seiner Rechnungen für diesen Fall, hat dies aber nicht ausgeführt. Später hat dann Briot diese Annahme unabhängig von O'Brien und in Anlehnung an ähnliche Ideen Cauchy's zur Grundlage seiner Dispersionstheorie genommen.

Theorie von F. Neumann.

117. Die oben erwähnte kurze Notiz über diese Theorie[1]) aus dem Jahre 1841 enthält die Annahme einer, der relativen Verschiebung der Aether- gegen die Körpermolecüle proportionalen Kraft, und vernachlässigt die Verschiebung der Körpermolecüle. Neumann gelangt infolgedessen zu derselben Formel, wie ein Jahr später O'Brien. In seinen Vorlesungen hat er den Gedanken erweitert, indem er nicht von der einfachen Formel (1), sondern von der bis zur vierten Potenz fortgeführten Reihe (7) ausgeht. Er erhält somit für Aether und Materie die beiden Differentialgleichungen:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = + C(x - \xi) + \mathfrak{e} \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + B' \frac{\partial^4 \xi}{\partial z^4}, \tag{28}$$

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - C(x - \xi) + \mathfrak{e}' \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + B_1' \frac{\partial^4 x}{\partial z^4}. \tag{29}$$

Zur Vereinfachung nimmt er nunmehr an, dass die Kraft der Wechselwirkung zwischen Aether und Materie sehr klein sei gegen die Kraft, welche die Körper-Molecüle auf einander ausüben, und dass ferner die Masse eines Aethertheilchens klein sei gegen die eines Körpermolecüls.

Dann darf man schliessen, dass bei den Verschiebungen der Aethertheilchen die ponderablen Theilchen so wenig mitbewegt werden, dass wir ihre Verschiebung x gegen ξ vernachlässigen können.

Wir integriren nunmehr die aus (28) folgende „Hauptgleichung";

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = - C \xi + \mathfrak{e} \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + B' \frac{\partial^4 \xi}{\partial z^4} \tag{30}$$

mittelst des Ausdrucks:

$$\xi = \mathfrak{A} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{l} \right).$$

Das ergiebt als Bedingungsgleichung zwischen den Constanten:

$$- \mu \frac{(2\pi)^2}{\tau^2} = - C - \mathfrak{e} \frac{(2\pi)^2}{l^2} + B' \frac{(2\pi)^4}{l^4} \tag{31}$$

oder da $\frac{l}{\tau} = c$, und $\frac{c}{c_0} = \frac{1}{\nu}$ und unter Einführung neuer Constanten:

$$\frac{1}{\nu^2} = E l^2 + A - \frac{B}{l^2}, \tag{32}$$

---

1) F. Neumann, Die Gesetze der Doppelbrechung des Lichts. Abh. der Berl. Acad. 1841. veröff. 1843. p. 1—254. Vorlesungen über Theorie der Elasticität. Leipzig 1885. Berl. Ber. 1841. p. 331—353. Pogg. Ann. **54**. p. 449—476 (1841).

worin B negativ sein muss. Neumann schreibt diese Gleichung dann in folgender Form:

$$\left(1 - \frac{C\tau^2}{4\pi^2\mu}\right) = \left(\frac{\mathfrak{e}}{\mu} - \frac{B'}{\mu}\frac{4\pi^2}{l^2}\right)\frac{1}{c^2}\,. \tag{33}$$

Multipliciren wir beide Seiten mit c_o, bedenken, dass $\frac{c_o^2}{c^2} = \nu^2$ ist, und dass man angenähert setzen kann $c = \sqrt{\frac{\mathfrak{e}}{\mu}}$, also $l^2 = \frac{\mathfrak{e}}{\mu}\tau^2$, so folgt die Dispersionsformel:

$$\nu^2 = \frac{\left(1 - \frac{C\tau^2}{4\pi^2\mu}\right)}{\left(\frac{\mathfrak{e}}{\mu} - \frac{B'}{\mathfrak{e}}\cdot\frac{4\pi^2}{\tau^2}\right)}\,c_o{}^2\,. \tag{34}$$

Nimmt man, was Neumann andeutet, aus der Cauchy'schen Reihe noch das Glied mit der sechsten Potenz hinein, so erhält man:

$$\frac{1}{\nu^2} = E\,l^2 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4}\,.$$

Diese Formel[1]) wurde früher vielfach als von Briot herrührend citirt, was indessen nicht richtig ist. Vielmehr ist sie in ähnlicher Form (mit λ) später zuerst von Redtenbacher, in der Form (35) von C. Neumann, und endlich von Ketteler aus der Verschmelzung mehrerer Annahmen Briot's (die mit den F. Neumann'schen identische Differentialgleichungen liefern) von neuem abgeleitet worden. Sie hat grosse Bedeutung erlangt, da sie, wie gleichfalls Ketteler nachgewiesen hat, am besten von allen ähnlichen Formeln die Dispersion durchsichtiger Körper darzustellen vermag. Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass sie nur das von der Kraft $C\xi$ herrührende Glied El^2, nicht etwa auch weitere Glieder mit steigenden positiven Potenzen von l enthält. Die Bedeutung dieses Umstandes besprechen wir später. Aus der Form der Herleitung geht hervor, dass man beliebige weitere Glieder $\frac{D}{l^6}$ etc. hinzufügen kann.

In seinen Vorlesungen hat Neumann Zweifel geäussert, ob die Sache sich wirklich so einfach, wie hier angenommen, verhalte. Denn die ponderablen Theilchen dürften nicht, wie bei dieser Herleitung, als Massenpunkte angesehen werden. Man müsse ferner annehmen, dass sich um die ponderablen Theilchen herum Aetheratmosphären[2]) von grösserer Dichtigkeit bildeten, und wenn man vielleicht auch berechtigt sei, die Verschiebung der ponderablen Theilchen selbst zu vernachlässigen, so dürfe dies doch nicht für die Aetheratmosphären gelten. Aus der Verschiebung dieser Aetheratmosphären könne man dann vielleicht die Erscheinungen der Phosphorescenz und Fluorescenz erklären.

---

1) In der Form (35) ist die Constante C der Theorie zufolge negativ. Wir ziehen es vor, diese häufig wiederkehrende Formel stets mit negativem Zeichen vor dem Glied C/l^4 zu schreiben, da die Constante C in praxi als positiv gefunden wird.

2) Vergl. dazu O'Brien's Ideen. § 116.

Theorie von Redtenbacher.

118. Redtenbacher[1]) denkt sich die ponderablen Molecüle von verdichteten Aetherhüllen umgeben. Der schwere Kern mit seiner Hülle heisst dann eine Dynamide, und der Aether hat infolgedessen innerhalb des Körpers eine periodisch variirende Dichte. Er erweitert nun die Cauchy'sche Gleichung, indem er zwischen dem Kern der Dynamide und ihrer Hülle eine der Verschiebung ξ des Aethers proportionale Kraft und ausserdem einen statischen Einfluss der umgebendcn Dynamiden annimmt.
Er gelangt dann zu der Dispersionsgleichung:

$$\frac{1}{\nu^2} = a + b\,\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2}, \tag{36}$$

die sich von der Formel (32) dadurch unterscheidet, dass in ihr λ statt l steht.

Theorie von Christoffel.

119. Dieser unterzieht die Constanten und die Umkehrbarkeit der Cauchy'schen Formel (9) einer kritischen Betrachtung, und gelangt dabei zu der Dispersionsformel (ν_o und λ_o positive Constante):

$$\left(\frac{\nu_o}{\nu}\right)^4 - 2\left(\frac{\nu_o}{\nu}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_o}{\lambda}\right)^2 = o, \tag{37}$$

die identisch ist mit der Cauchy'schen Reihe, wenn darin nur die beiden ersten Glieder berücksichtigt werden, also mit

$$\frac{1}{\nu^2} = A + \frac{B}{l^2}, \tag{38}$$

wo B als negativ und nicht als sehr klein gegen A vorausgesetzt wird.

Unter physikalisch zulässigen Annahmen für das Vorzeichen der Wurzeln erhält man aus (37) die Form:

$$\nu = \frac{\nu_o \sqrt{2}}{\sqrt{1 + \frac{\lambda_o}{\lambda}} + \sqrt{1 - \frac{\lambda_o}{\lambda}}}. \tag{39}$$

Theorie von C. Neumann.

120. In seiner Schrift: Die magnetische Drehung der Polarisationsebene hat C. Neumann[3]) den Aether innerhalb eines Mediums nicht als ein aus frei beweglichen Theilchen bestehendes System, sondern als ein der Bedingung der Incompressibilität unterworfenes betrachtet, oder genauer: der Aether soll

1) J. F. Redtenbacher, Das Dynamidensystem. Mannheim 1857.

2) E. Christoffel, Ueber die Dispersion des Lichtes. Berlin. Ber. 1861. p. 906—921. Pogg. Ann. **117.** p. 27—45 (1862). Ann. chim. et phys. (3). **45.** p. 370 (1861). Pogg. Ann. **124.** p. 53—60 (1865).

3) C. Neumann, Die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. Halle 1863.

so schwachen Kräften gegenüber, wie sie in einer Lichtwelle auftreten, als inkompressibel zu betrachten sein. Dagegen sollen die viel stärkeren, von den ponderablen Molecülen ausgeübten Kräfte im Stande sein, den Aether um die Molecüle herum zu verdichten. Er erhält auf Grund dieser Voraussetzungen die Differentialgleichung:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = C\xi + e\frac{\partial^2 \xi}{\partial^2 z} + B'\frac{\partial^4 \xi}{\partial z^4} + B''\frac{\partial^6 \xi}{\partial z^6} + \cdots \tag{40}$$

und daraus die Dispersionsformel (35)[1]:

$$\frac{1}{\nu^2} = El^2 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4} - \cdots.$$

Theorie von Briot.

121. Briot[2]) hat (wie O'Brien) an der Cauchy'schen Theorie auszusetzen, dass sie nothwendiger Weise Dispersion im freien Aether anzeige. Da diese nicht nachgewiesen sei, müsse man nach anderen Ursachen der Dispersion suchen, und diese böten sich dar in directen Einflüssen der ponderablen Molecüle auf den Aether. Briot setzt diesen Einfluss zunächst (wie C. Neumann und O'Brien) proportional der relativen Verschiebung der Körper gegen die Aethermolecüle. Die Verschiebung der Körpermolecüle dürfe man bei durchsichtigen Körpern vernachlässigen. Denn die Erfahrung lehre, dass in diesen nur sehr wenig Energie des eindringenden Lichtes auf die ponderablen Molecüle übergehe (Erwärmung des Körpers). Unter dieser Voraussetzung gelangt er zu derselben Formel wie O'Brien und F. Neumann:

$$\nu^2 = a - e\lambda^2$$

oder

$$\frac{1}{\nu^2} = A + El^2. \tag{41}$$

Da diese der Erfahrung wiederspreche[3]), sucht er nach einem andern Einfluss der ponderablen Molecüle. Nach einem Gedanken von Cauchy und ähnlich wie O'Brien) stellt er die Annahme auf, der Aether sei um die ponderablen Molecüle herum atmosphärenartig verdichtet. Die Dichtigkeit des Aethers wird dann, wenn man von einem Molecül zum andern übergeht, ab- und zunehmen. Sie ist somit im Innern des Körpers mit der Richtung periodisch variabel, und man muss darum in der Gleichung

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{e}{\mu}\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}$$

$\frac{e}{\mu}$ mit z periodisch variabel betrachten. Der Abstand der Molecüle wird als klein gegen die Wellenlänge angenommen, und das Medium kann als

---

1) Vergl. Anm. 1) auf pag. 280.

2) Ch. Briot, Essais sur la théorie mathématique de la lumière. Paris. 1964. Deutsch von Klinkerfues. Leipzig 1967. Sur la dispersion de la lumière. C. R. **67**. p. 866—868 (1863). Vergl. auch R. A. Mees, Ueber die von Ch. Briot aufgestellte Dispersionstheorie. Pogg. Ann. **134**. p. 118—145 (1868). Nach Mees ist die Briot'sche Theorie bei Krystallen nicht anwendbar.

3) Vergl. pag. 277.

isotrop betrachtet werden, da die Periodicität nach allen Richtungen hin die gleiche ist.

Unter Ueberwindung grosser mathematischer Schwierigkeiten gelangt Briot zu einer der Christoffel'schen (37) ähnlichen Formel:

$$\left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^4 - \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 = 0, \tag{42}$$

die identisch ist mit der zweigliedrigen Cauchy'schen

$$\frac{1}{\nu^2} = A + \frac{B}{l^2}.$$

122. Später hat dann Ketteler[1]) die beiden Briot'schen Annahmen vereinigt, und unter Erweiterung des Ansatzes die F. Neumann'sche Hauptgleichung (30) mit beliebig vielen Gliedern erhalten, die zu der Dispersionsformel (35):

$$\frac{1}{\nu^2} = E\,l^2 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4} - \cdots \tag{35}$$

führt[2]). Da Ketteler das Verdienst gebührt, zuerst nachdrücklich auf die Bedeutung dieser Formel hingewiesen, und sie mit der Erfahrung verglichen zu haben, so sind wir wohl berechtigt, sie in Zukunft die **Neumann-Ketteler'sche** zu nennen.

123. Eine auf der Annahme periodischer Aethervertheilung beruhende Theorie, hat gleichfalls von Cauchy's Ideen ausgehend, Eisenlohr[3]) gegeben. Er gelangt zu Cauchy's Formel mit nur zwei Gliedern.

Dasselbe gilt von einer Theorie, die nach Angaben von Ricour und Carvallo[4]) schon Senarmont in seinen Vorlesungen 1860 gegeben haben soll. Carvallo zeigt, dass sie zu der Formel:

$$\lambda \sin h \frac{\nu}{\lambda} = k \tag{43}$$

(h und k Constante) führt, die der von Baden-Powell sehr ähnlich ist, die aber der Prüfung nicht Stand hält.

Sarrau[5]) geht von derselben Annahme aus wie Briot, will aber nur

---

1) E. Ketteler, Ueber den Einfluss der ponderablen Molecüle auf die Dispersion des Lichtes und über die Bedeutung der Constanten der Dispersionsformeln. Pogg. Ann. **140.** p. 1—52, 177—218 (1870). Theoretische Optik. p. 20. und 555. Braunschweig 1885. Berl. Ber. (1870) p. 132—139; Ann. chim. et phys. **25.** p. 221—226 (1872).

2) Vergl. Anm. 1) auf pag. 280.

3) Fr. Eisenlohr, Ueber die Erklärung der Farbenzerstreuung und des Verhaltens des Lichtes in Krystallen. Pogg. Ann. **109.** p. 215—244 (1860).

4) E. Carvallo, Réseaux moleculaires et dispersion. J. de Phys. (3) **10.** p. 542—546 (1901).

5) E. Sarrau, Mémoires sur la propagation et la polarisation de la lumière dans les cristaux. C. R. **60.** p. 1174—1177 (1865). Liouv. J. de mathematique, **12.** p. 1—46 (1867); **13.** p. 59—110 (1858). Vgl. hierzu: St. Venant, Sur les diverses manières de présenter la théorie des ondes lumineuses. Ann. chim. et phys. (4) **25.** p. 335—381 (1872). E. Carvallo, Ann. éc. norm. (3) **7.** Suppl. 3. (1890). C. R. **2.** p. 431, 521 (1891). J. de Phys. (2) **10.** p. 53 (1891). H. Poincaré, Math. Theorie des Lichtes, Berlin 1894.

die Dichtigkeit, nicht auch die Elasticität des Aethers variabel setzen, was physikalisch nicht verständlich ist.

Renard[1]) schlägt vor, in der Briot'schen Theorie die ponderablen Molecüle nicht als unbewegt, sondern an der Bewegung theilnehmend zu denken, entwickelt aber seine Ideen nicht weiter.

Theorie von Lorenz.

124. Obwohl viel später als die hier behandelten Arbeiten erschienen, betrachten wir die Lorenz'sche Theorie[2]) an dieser Stelle, da sie sich auf Arbeiten über die Theorie des Lichtes von demselben Verfasser aus den Jahren 1863 und 1864 stützt. Lorenz ist ein Gegner jeglicher Molecularhypothese. Er schlägt darum vor, von der elastischen Schwingungsgleichung, der Incompressibilitätsbedingung (wodurch longitudinale Wellen ausgeschlossen werden), und den Fresnel'schen Brechungs- und Reflexionsformeln als durch die Erfahrung gegeben auszugehen, und dann auf phänomenologischem Wege durch rein mathematische Erweiterung zu Gleichungen zu gelangen, die auch die Erscheinungen der Dispersion etc. darzustellen vermögen. Von der Betrachtung eines isotropen Mittels schreitet er fort zu einem heterogenen, das er sich aus parallelen Schichten bestehend denkt. Um schliesslich die Dispersion zu erhalten, stellt er sich die Atome des Körpers als Punkte vor, um welche sich bis zu einer gewissen Entfernung der Aether in concentrischen Schichten lagert. Die Geschwindigkeit des Lichtes ist nach dem Uebergang über die Grenzschicht von Schicht zu Schicht variabel, innerhalb jeder Schicht aber constant. Ausserhalb einer gewissen Entfernung vom Atom, die kleiner angenommen wird als die Hälfte der mittleren Entfernung zweier Nachbaratome, ist die Geschwindigkeit des Lichtes gleich der im leeren Raum. Die sehr umständliche und lange Rechnung ergiebt die Dispersionsformel:

$$\frac{\nu^2 - \nu_\infty^2}{\nu^2 + 2\nu_\infty^2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4} + \cdots \tag{44}$$

In dieser ist ν_∞ der Brechungsindex für unendlich lange Wellen, d die Dichtigkeit. Die Formel enthält zugleich das Lorentz-Lorenz'sche Gesetz (vgl. § 184) über den Zusammenhang zwischen ν und der Dichte.

125. Challis[3]) lehnt sich an die Anschauungen der Hydrodynamik an, und betrachtet die Atome als Kugeln von gegen die Wellenlänge kleinem Radius,

1) N. A. Renard, Sur la théorie de la dispersion de la lumière. C. R. **64**. p. 357—358 (1867).

2) L. Lorenz, Ueber die Theorieen des Lichtes. Pogg. Ann. **118**. p. 111—144 (1863). ib. **121**. p. 579—600 (1864). Phil. Mag. (4) **28**. p. 409—425 (1864). Skand. Naturforsk. Forh. **9**. p. 225—240 (1865). Farbespredningens Theori. Vidensk. Selsk. Skr. (6) **2**. p. 167—182. Theorie der Dispersion. Wied. Ann. **20**. p. 1—21 (1883).

3) J. Challis, Researches in hydrodynamics with reference to a theory of the dispersion of light. Phil. Mag. (4) **27**. p. 452—467. ib. **28**. p. 489—502 (1864). Comparison of a theory of dispersion of light on the hypothesis of undulations with Ditscheiner's determinations of wave-lenghts and corresponding refracting indices. ib. (4) **38**. p. 268—281 (1869).

enthalten in dem als continuirliche Flüssigkeit gedachten Aether. Dieser soll innerhalb des Mediums dieselbe Dichte haben wie im Weltenraum. Die Verringerung der Geschwindigkeit des Lichtes wird bewirkt durch den verzögernden Einfluss der Reflexionen, welche die Aetherbewegung an den Atomen erleidet. Unter Benutzung der gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen erhält man dann als Dispersionsformel:

$$(\nu^2 - 1)^2 - (\nu^2 - 1)\,A + \frac{\nu^2 - 1}{\lambda^2}\,B + C = 0, \tag{45}$$

wo die A, B, C Constante bedeuten. Sie lässt sich auch schreiben:

$$\nu^2 + \frac{A}{\nu^2} + \frac{B}{\lambda^2} = C, \tag{46}$$

stimmt aber nicht gut mit der Erfahrung.

Mathieu[1]) erweitert die Cauchy'sche Theorie für einachsige Krystalle. Auch Ricour[2]) hat sich mit diesem Problem beschäftigt. Jablonski[3]) vereinigt zu demselben Zweck die Annahmen Cauchy's und Briot's.

Schrauf[4]) entwickelt aus der Annahme, dass nicht der Aether, sondern die ponderablen Molecüle die Träger der Lichtbewegung seien, unter Anwendung des Princips der lebendigen Kraft die Dispersionsformel:

$$\nu^2 = 1 + \frac{b}{\lambda^2}. \tag{47}$$

Theorie von Boussinesq.

126. Diese Theorie[5]) ist die letzte vor Entdeckung der anomalen Dispersion erschienene. Sie geht aus von der Vorstellung von Wechselwirkungskräften zwischen Aether und Molecülen, lässt aber die physikalische Natur dieser Kräfte unbestimmt, und begnügt sich damit, ihre Resultante in unbestimmter Form in die Gleichungen einzuführen. Dies Verfahren würde man heute als phänomenologisch bezeichnen.

Der Ansatz von Boussinesq hat viel Aehnlichkeit mit dem F. Neumann'schen und O'Brien'schen. Wir nennen die Kraft der Wechselwirkung F und schreiben die Bewegungsgleichung für den Aether (der nach Boussinesq innerhalb des Körpers dieselbe Elasticität und Dichte haben soll wie im Weltenraum):

---

1) E. Mathieu, Mémoire sur la dispersion de la lumière. C. R. **59**. p. 885—889. 1864. Liouv. Journ. (2) **11**. p. 49—102 (1866). Ann. chim. et phys. **10**. p. 128—136 (1867).

2) Th. Ricour, Sur sa dispersion de la lumière. (Extrait par l'auteur.) C. R. **69**. p. 1231—1233 (1869). **70**. p. 115—119 (1870).

3) E. Jablonski, Recherches sur l'action de la matière pondérable sur l'éther. Resal. J. (3). 10. p. 147—180, 329—365 (1884). Fortschr. II. p. 5 (1884).

4) A. Schrauf, Die Refractionsäquivalente und optischen Atomzahlen der Grundstoffe. Wien. Ber. **52**. II. p. 176—213 (1865). Pogg. Ann. **127**. p. 344—347 (1866); Phil. Mag. (4) **31**. p. 483—484 (1866).

5) J. Boussinesq, Théorie nouvelle des ondes lumineuses. C. A. **65**. p. 235—239 (1867). Liouville Journ. (2) **13**. p. 313—339, 425—438 (1868). Sur les principes de la théorie des ondes lumineuses. Liouv. Journ. (2) **18**. p. 361—390 (1873). Exposé synthétique des Principes d'une Théorie nouvelle des ondes lumineuses. Ann. chim. et phys. (4) **30**. p. 539--564 (1873).

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + F. \tag{48}$$

Einer ganz analogen Gleichung sollen die ponderablen Molecüle gehorchen. Boussinesq betrachtet aber ihre Verschiebung x als so klein im Vergleich zur Verschiebung der Aethermolecüle, dass man die zwischen den ponderablen Molecülen geweckten elastischen Kräfte, d. h. das Glied $e' \frac{\partial^2 x}{\partial z^2}$ völlig vernachlässigen könne. Dann lässt sich die Bewegungsgleichung der Molecüle offenbar schreiben:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -F. \tag{49}$$

Addiren wir nun (48) und (49), so bekommen wir die eigentliche Hauptgleichung der Boussinesq'schen Theorie:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \cdot \tag{50}$$

Dass wir in dieser Gleichung das zweite Glied links nicht gegen das erste vernachlässigen, hat seinen Grund darin, dass x hier mit dem im Vergleich zu μ sehr grossen m multiplicirt auftritt.

Zur näheren Bestimmung des Problems brauchen wir nun offenbar noch eine zweite Gleichung, vermittelst deren wir x durch ξ ausdrücken. Zu diesem Zwecke gehen wir aus von folgender Vorstellung. Die Verschiebungen x der ponderablen Molecüle sollen nach unsrer obigen Festsetzung gar nicht von der gegenseitigen Einwirkung der andern Körpermolecüle abhängen. Sie richten sich somit nur nach den Bewegungen der Aethertheilchen, und werden von diesen hin- und herbewegt wie leichte Theilchen von einer Flüssigkeit.[1]) Sie haben somit dieselbe Phase und Periode wie die der Aethertheilchen, und wir können sie darum, und zugleich ihrer Kleinheit wegen, als lineare Functionen mit constanten Coefficienten der ξ und ihrer graden Differentialquotienten des Ortes betrachten. Wir setzen infolgedessen:

$$x = B\,\xi + B' \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + B'' \frac{\partial^4 \xi}{\partial z^4} + \cdots \tag{51}$$

Wenn wir diese beiden Gleichungen mittelst

$$\xi = \mathfrak{A} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{l}\right)$$

auflösen, so bekommen wir die Dispersionsformel:

$$\nu^2 = A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^2} + \cdots \tag{52}$$

oder

$$\frac{1}{\nu^2} = a' + \frac{b'}{\lambda^2} + \frac{c' \nu^2}{\lambda^4} + \frac{d' \nu^4}{\lambda^6} + \cdots \tag{53}$$

Boussinesq[2]) hat später eine Erweiterung dieser Theorie durch Ein-

---

1) Vgl. die ähnliche Auffassung O'Brien's und die Fussnote auf p. 277.

2) J. Boussinesq, Introduction naturelle des termes proportionelles aux déplacement de l'éther (ou termes de Briot) dans les équations de mouvement des ondes lumineuses. C. R. 117. p. 80 - 86 (1893).

führung der F. Neumann'schen Kraft $C\,\xi$ vorgenommen, und damit auch ein Glied El^2 erhalten.

127. Von neueren, nach Sellmeier erschienenen Theorieen sind folgende zu erwähnen.

Pearson[1]) führt die Annahme ein, die elastischen Kräfte hingen auch von den Geschwindigkeiten der Molecüle ab. Er bekommt dabei eine Dispersionsformel, die den Fall anomaler Dispersion nicht einschliesst.

Jaerisch[2]) sucht besondere Lösungen der gewöhnlichen Elasticitätsgleichungen, wobei dann die Bedingungen zwischen den Constanten zu den gewünschten Dispersionsformeln führen. Er übersieht, dass dies zu gewissen physikalisch unmöglichen Consequenzen führt.

Grusinzeff[3]) entwickelt eine Theorie auf Grundlage der Einwirkung der ponderablen Theile auf den Aether, die für durchsichtige Körper zu der Neumann-Ketteler'schen Formel, und für absorbirende Körper, deren Absorptionscoefficient K ist, zu der Formel:

$$\nu^2 - K^2 - 1 = -e\lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \cdots \qquad (54)$$

führt.

Von einigen weiteren, nicht erwähnenswerten, weil höchst abstrusen Theorieen wollen wir unten[4]) nur die Titel bringen.

Endlich sei hingewiesen auf die Theorie von Voigt, der in ähnlicher, aber wohl noch allgemeinerer Weise als Boussinesq auf phänomenologischem Wege zu einer Darstellung der Dispersion gelangt. Es erscheint uns indessen zweckmässiger, die Voigt'sche Theorie an anderer Stelle (§ 160) zu besprechen.

Die Theorie von Quesneville[5]), die von der Ansicht ausgeht, ein akustischer Ton oder eine Lichtfarbe sei characterisirt durch Schwingungsdauer und Anzahl der Schwingungen pro Secunde, und auf Grund dieser Ansicht den übrigen Lichttheorieen fundamentale Irrthümer vorwirft, haben wir nicht zu enträthseln vermocht.

128. Wir beenden die Besprechung der den Fall anomaler Dispersion nicht einschliessenden Theorieen mit einer kurzen Zusammenfassung ihrer characteristischen Grundzüge. Wir haben gesehen, dass sie fast sämtlich ausgehen von nur einer, von uns als „Hauptgleichung" bezeichneten Differentialgleichung für die Schwingungsbewegung des Aethers. Sie gewinnen diese aus der ur-

---

1) K. Pearson, On the generalised equations of elasticity, and their application to the wave theory of light. Proc. Lond. Math. Soc. **20**. p. 297—350 (1889).

2) P. Jaerisch, Dispersionstheorie. Hamb. Mitteilg. der math. Gesellsch. Hamburg p. 59—60. 1884. Vgl. Fortschr. p. 30 (1884).

3) A. Grusinzeff, Ueber Doppelbrechung in Verbindung mit Dispersion. Schriften (Sapiski) der Charcow. Univ. (1882) II. p. 3—82. Nach dem Referat in den Fortschr. p. 35 (1884).

4) R. Hunt, On the dispersion of light. Amer. Journ. (2) **7**. p. 364 (1849). Referat in den Fortschr. (1849), p. 147.

M. Ponton, On certain laws of chromatic dispersion. Phil. Mag. (4) **19**. p. 165—180, 263—271, 364—380, 437—443. ib. **20**. p. 253—262. 18.

5) M. G. Quesneville, Théorie nouvelle de la dispersion. Paris 1901.

sprünglichen, die Dispersion nicht enthaltenden Schwingungsgleichung (1) durch Hinzufügung von Gliedern, welche die höheren Differentialgleichungen der Verschiebung nach den Coordinaten enthalten. Sie gelangen dadurch im allgemeinen zu Dispersionsformeln, die das reciproke Quadrat des Brechungsindex (oder das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Medium) in Form einer nach negativen, geraden Potenzen der inneren Wellenlänge l fortschreitenden Reihe mit unbestimmten Coefficienten ausdrücken. Bei Einführung einer zwischen Aether und ponderabler Materie wirkenden, der relativen Verschiebung beider proportionalen Kraft tritt auch noch ein, und nur ein Glied mit l^2 hinzu.

Diese Formeln stellen den Dispersionsverlauf durchsichtiger Körper in einiger Annäherung befriedigend[1]) dar. Sie versagen jedoch völlig, wenn man sie auf einen anomal dispergirenden Körper anwenden will. Die Entdeckung dieser Körper nöthigte daher zu durchaus neuen Annahmen, zu deren Besprechung wir nunmehr übergehen.

c) Begründung der modernen Theorie der Dispersion durch Sellmeier unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen anomaler Dispersion und Absorption. Vorbemerkungen.

129. Schon Kundt hat die Ursachen der anomalen Dispersion für principiell dieselben gehalten, wie die der normalen. Er ging so weit, beide nur als Specialfälle eines allgemeineren Gesetzes aufzufassen, und glaubte den Schlüssel der Erklärung des Phänomens in dem engen Zusammenhang zwischen Absorption und anomaler Dispersion zu finden.

Wenn wir diese Idee beibehalten wollen, so müssen wir zunächst bedenken, dass ein „durchsichtiger" Körper, d. h. ein solcher, der die Strahlen vom Roth bis zum Violett nahezu ungeschwächt durchlässt, sehr wohl für andere Aetherwellen „undurchsichtig" sein kann. Er kann also im Ultraroth oder Ultraviolett ebensolche Absorptionsstreifen besitzen, wie Fuchsin sie im Grün zeigt. Wir könnten darum vermuthen, dass für solche „durchsichtige" Körper zwar im sichtbaren Spectrum, wo wir uns in grosser Entfernung von diesen ultrarothen oder ultravioletten Absorptionsstreifen befinden, der Gang der Dispersion der „normale" sei. Dagegen könnte in der Nähe jener ultrarothen oder ultravioletten Streifen die Anomalie gerade so auftreten, wie für Fuchsin in der Nähe des Absorptionsstreifens im Grün.

Es fragt sich nun, welche Nebenannahmen man machen muss, um die elastische Theorie dieser Auffassung anzupassen. Den entscheidenden Schritt hierzu hat 1872 Sellmeier (Zollinspector bei Berlin) gethan. Er geht, freilich unabhängig von Kundt, aus von der Annahme eines Zusammenhanges zwischen Absorption und anomaler Dispersion. Schon vor Sellmeier hatte man die Absorption dadurch erklärt, dass beim Durchgang des Lichtes die

---

1) Vergl. §. 247 ff.

Molecüle des Körpers ins Mitschwingen[1]) gerieten, dass dadurch der Lichtbewegung ein Theil ihrer lebendigen Kraft entzogen und in andere Energieformen übergeführt würde, und somit das Licht nach dem Durchgang durch den Körper geschwächt erscheinen müsse.

Sellmeier betrachtet nun dies Mitschwingen der Molecüle auch als die Ursache der Dispersion. Während die älteren Theorieen, wie wir gesehen haben, zwar eine Einwirkung der Körpertheilchen auf den Aether voraussetzen, aber ihre Verschiebung entweder vollständig vernachlässigen, oder als in Phase mit den Aetherschwingungen betrachten, nimmt Sellmeier die Möglichkeit von Eigenschwingungen der Molecüle des Körpers an. Diejenigen Lichtwellen, deren Schwingungsdauer mit der der Molecüle ganz oder nahezu übereinstimmt, erregen die Molecüle nach dem Princip der Resonanz zu besonders heftigem Mitschwingen, wodurch sowohl starke Absorption als auch anomale Dispersion dieser Wellen hervorgerufen wird. Dagegen bewirken alle übrigen Schwingungen nur schwaches Mitschwingen (erzwungene Schwingungen), und dementsprechend schwache, kaum merkliche Absorption und normale Dispersion.

130. Dieser Gedanke hat ungemein befruchtend gewirkt. Um ihn analytisch zu fassen, bildet man (wie O'Brien, F. Neumann uud Boussinesq) sowohl eine Differentialgleichung für die Aetherbewegung, wie für die Molecülschwingungen. Man geht also aus von zwei zu integrirenden „Hauptgleichungen". Am klarsten entwickelt ist dieser Grundgedanke in den nach Sellmeier erschienenen Theorieen, insbesondere der Helmholtz'schen. Das Verständniss für die späteren Einzelbesprechungen wird wesentlich gefördert, wenn wir das allgemeine Schema des Ansatzes schon hier entwickeln.

Man bildet zunächst eine Differentialgleichung für die Aetherschwingungen im Innern des Mediums, ausgehend von Gleichung (1), die wir noch einmal anschreiben:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}. \tag{1}$$

Darin können μ und e eventuell andere Werte als im freien Aether haben. Diese Gleichung erweitert man (wie F. Neumann, O'Brien und Boussinesq) durch eine Kraft F der Wechselwirkung zwischen Aether und Molecülen. Im Gegensatz zu Boussinesq ertheilt man aber dieser Kraft eine bestimmte physikalische Bedeutung, die sich aus den Grundannahmen über die Molecularkräfte ergiebt. Bezeichnet man die Verschiebung der Aether- und Körpertheilchen wieder resp. mit ξ und x, so kann diese Kraft[2]) irgend eine Function

1) G. G. Stokes, The change of refrangibility of light. Phil. Trans. 1852, II, p. 463—562 (1852); auch Pogg. Ann. Ergzsbd. 4. p. 177—345 (1854); siehe p. 322 ff. Durch Stösse der schwingenden Molecüle wird die dem Licht entzogene Energie nach Stokes in Wärme umgesetzt.

2) Vergl. hierzu W. Voigt, Theorie des Lichtes für vollkommen durchsichtige Media. Wied. Ann. 19. p. 873—908 (1883).

der relativen Verschiebung $(x-\xi)$, oder ihrer Differentialquotienten nach t bis zur dritten Ordnung sein. Wir lassen die Form der Function in dieser allgemeinen Uebersicht zunächst unbestimmt, und drücken die Kraft nur durch F aus; bei Besprechung der einzelnen Theorieen werden wir die verschiedenen Formen für F erörtern. Wir erhalten dann als Schwingungsgleichung für den Aether, d. h. als „erste Hauptgleichung“:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + F. \tag{55 a}$$

Als zweite Hauptgleichung bilden wir die Differentialgleichung der Molecülschwingungen. Dabei stellt man sich vor, dass das Molecül (oder eventuell Theile des Molecüls) Schwingungen um eine feste Ruhelage ausführen könne, nach der es mit einer der Entfernung aus der Ruhelage proportionalen Kraft hingezogen werde. Wir wenden also die bekannte Pendelgleichung an. Sei die Masse des Molecüls bezogen auf die Volumeinheit (Dichte) gleich m[1]), die Proportionalitätsconstante gleich h, dann lautet die Pendelgleichung:

$$m \frac{\partial^2 x}{d t^2} = -h x. \tag{56}$$

Darin kann man bekanntlich setzen:

$$h = \frac{4\pi^2 m}{\tau_m^{2}}, \tag{57}$$

wo τ_m die Schwingungsdauer des Pendels, also hier die Eigenschwingungsdauer des Molecüls bedeutet.

Diese Gleichung muss ebenfalls erweitert werden, da nach unserer Hypothese noch andere Kräfte, als die durch hx ausgedrückte, auf das Molecül wirken. Und zwar wirkt erstens die Kraft F der Wechselwirkung zwischen Aether- und Körpertheilchen; sie ist nach dem Reactionsprincip für das Molecül entgegengesetzt gleich der auf den Aether ausgeübten. Wir müssen also rechts den Ausdruck $-F$ addiren. Zweitens wirkt auf das Molecül eine Kraft, durch welche die Absorption hervorgerufen wird. Wie man sich diese Kraft vorstellt, ob als eine Art Reibung oder dergl., das werden wir später sehen. Jedenfalls ist diese Kraft ebenso wie F irgend eine Function F' von x, ξ und ihren Differentialquotienten, und da sie der Bewegung des Molecüls entgegenwirkt, müssen wir sie rechts mit negativem Zeichen addiren. Wir bekommen also als Schwingungsgleichung des Molecüls die folgende „zweite Hauptgleichung“:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -hx - F - F'. \tag{55b}$$

Das in h steckende τ_m bedeutet darin diejenige Eigenschwingungsdauer, die das Molecül haben würde, wenn die Kräfte F und F' nicht darauf wirkten.

---

1) m braucht nicht identisch zu sein mit der Dichte des Gesammtkörpers.

Die beiden Hauptgleichungen lassen sich nun integriren durch Ausdrücke, welche die Verschiebungen x und ξ in Form gedämpfter Schwingungen darstellen. Denn die Lichtbewegung wird dadurch gedämpft, dass sie kinetische Energie an die Molecüle abgiebt, die Molecülbewegung wird gedämpft durch die Kraft F'. Ferner müssen wir bedenken, dass es sich bei den Molecülschwingungen um sogenannte erzwungene Schwingungen handelt, die im allgemeinen einen Phasenunterschied gegen die erregenden Schwingungen (in diesem Falle also gegen die Aetherschwingungen) haben.

131. Da die Hauptgleichungen homogen und linear sind, kann man ihre Integrale sowohl in reeller, wie in complexer Form anschreiben. In letzterem Fall gestaltet sich die Rechnung sehr bequem.

Wir besprechen zunächst die reellen Formeln. Als solche schreibt man am bequemsten:

$$\xi = \mathfrak{A} \cdot e^{-kz} \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau} - \nu\frac{z}{\lambda}\right)\right] \tag{58a}$$

$$x = A \cdot e^{-kz} \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{\tau} - \nu\frac{z}{\lambda}\right) - \varDelta\right]. \tag{58b}$$

Darin bedeutet:

A die Amplitude der Molecülschwingungen;

$\varDelta$ den Phasenunterschied zwischen Molecül- und Aetherschwingungen;

k die Absorptionsconstante (Definition weiter unten).

Die Bedeutung der übrigen Buchstaben ist dieselbe wie bisher.

Nun bilden wir aus (58a, 58b) die Differentialquotienten nach t und z, und setzen in (55a, 55b) ein. Dadurch verwandeln sich (55) in Bedingungsgleichungen zwischen den Constanten, und diese Bedingungsgleichungen sind die gesuchten Beziehungen zwischen den ν, k, $\frac{\mathfrak{A}}{A}$ und $\varDelta$ einerseits, der Wellenlänge λ andererseits. Sie zerfallen leicht in 4 Gleichungen, welche diese 4 Grössen als Functionen von λ und von den Molecularconstanten darstellen. Man nennt dann speciell die beiden Gleichungen, die uns ν und k als Function von λ geben, die „Dispersionsformeln".

Dabei ist nun Folgendes zu bemerken: wir haben gesehen, dass das Absorptionsvermögen von ausserordentlicher Grösse, und zwar von der Grössenordnung der „metallischen" Absorption sein muss, wenn es die Dispersionsvorgänge merklich beeinflussen soll. Unter metallischer Absorption versteht man im allgemeinen eine solche, die schon auf der Strecke von wenigen Lichtwellenlängen die Energie der Lichtbewegung fast völlig vernichtet. Aus diesem Grund und zur Vereinfachung der Rechnung empfiehlt es sich, statt der Absorptionsconstanten k den „Extinctionsindex" $\varkappa$ einzuführen. $\varkappa$ ist definirt durch die Festsetzung, dass die Amplitude der Lichtschwingung innerhalb des Mediums beim Durcheilen einer Schicht von der Dicke einer Wellenlänge λ (gemessen im Aether!) auf den Betrag $e^{-2\pi\varkappa}$ geschwächt wird. Nun ist die Intensität gleich dem Quadrat der Amplitude. Also wird die

Intensität auf $e^{-4\pi\varkappa}$ geschwächt. Beim Durcheilen einer beliebigen Dicke d (gemessen in Wellenlängen λ) wird dann die Intensität geschwächt auf $e^{-\frac{4\pi\varkappa d}{\lambda}}$.

Die Beziehung von $\varkappa$ zu der Absorptionsconstanten k ist die folgende: Nach der Definition von k wird die Amplitude der Schwingung durch die Dicke d auf e^{-kd} geschwächt, die Intensität also auf e^{-2kd}.

Setzen wir

$$e^{-\frac{4\pi\varkappa d}{\lambda}} = e^{-2kd},$$

so folgt

$$\varkappa = \frac{\lambda k}{2\pi}. \tag{59}$$

Practisch gemessen wird nun immer die Schwächung der Intensität. Man findet darum in der Litteratur häufig die Grösse $2k$ als Absorptionsconstante K bezeichnet, und dementsprechend $\varkappa = \frac{\lambda k}{4\pi}$ definirt [1]).

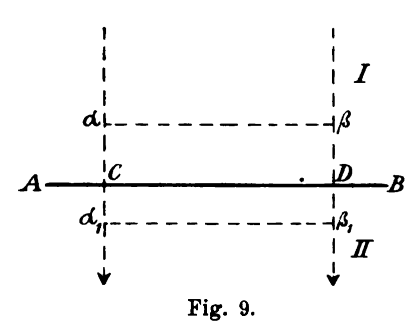


Fig. 9.

132. Eine zweite, sehr wichtige Bemerkung ist die folgende. Wenn wir die Brechung und die Absorption (also das ν und $\varkappa$) eines stark absorbirenden Körpers experimentell auf irgend eine Weise bestimmen, — einmal, wenn das benutzte Licht in senkrechter Richtung die Grenzflächen des Körpers trifft und verlässt, — ein andermal, wenn wir die Einfallswinkel beliebig wählen, dann werden wir finden, dass zu jedem Einfallswinkel besondere Werte von ν und $\varkappa$ gehören. ν und $\varkappa$ sind also scheinbar vom Einfallswinkel abhängig.

Diese merkwürdige Thatsache findet folgende Erklärung. Sei AB (Fig. 9) die Trennungsebene zwischen dem absorbirenden isotropen Medium II und dem durchsichtigen isotropen Medium I. Ein punktiert angedeutetes paralleles Strahlenbündel (ebene Welle) dringe in der durch die Pfeile bezeichneten, zur Trennungsebene senkrechten Richtung in II ein. Dann sind

1) Eine Verständigung über einheitliche Bezeichnung dieser Grössen wäre sehr wünschenswerth. In der Litteratur kommen mehrere ganz ähnlich definirte Grössen unter ähnlichen Namen vor, so dass Missverständnisse sehr leicht sind. Man beobachte sorgfältig, ob die „innere" Wellenlänge l oder die Wellenlänge λ im Aether gemeint ist. Voigt und Drude definiren z. B. $\varkappa$ durch die Festsetzung $e^{-\frac{2\pi\varkappa d}{l}}$. Dies $\varkappa$ ist dann gleich dem unsrigen dividirt durch ν. Es hängt dies damit zusammen, dass man als Maass der Absorption auch diejenige Schwächung wählen kann, welche der Lichtstrahl erleidet auf dem Wege, den er während der Zeitdauer einer Schwingung zurücklegt, das heisst also längs einer inneren Wellenlänge l. (Vgl. Bd. III, p. 15.) Bei der Diskussion der Absorption einer Substanz an Hand ihrer $\varkappa$-Curve muss man sich vor Fehlern hüten. k, also die Schwächung des Lichts durch eine Platte, kann mit abnehmender Wellenlänge wachsen, während $\varkappa$ trotzdem abnehmen kann, wie aus einer Betrachtung der Gleichung (59) unmittelbar hervorgeht.

sowohl in I wie in II alle Ebenen gleicher Phase (Wellenebenen), wie z. B. $\alpha\beta$ und $\alpha_1\beta_1$, senkrecht zur Strahlrichtung und damit parallel der Trennungsebene AB. Ferner herrscht sowohl in I wie in II auf einer solchen Wellenebene in allen Punkten die gleiche Amplitude. Zwar ist diese Amplitude in $\alpha_1\beta_1$ geringer, als in der Grenzebene AB, da der Strahl ja in II Absorption erfährt; aber da alle Punkte der Ebene $\alpha_1\beta_1$ dieselben Wege $C\alpha_1$ und $D\beta_1$ innerhalb des Körpers II zurückgelegt haben, ist die Amplitude für alle Punkte von $\alpha_1\beta_1$ die gleiche. Ebenen gleicher Phase und gleicher Amplitude fallen also zusammen.

Ganz anders wird die Sache, wenn das Strahlenbündel unter dem Einfallswinkel φ schief zur Grenzfläche auffällt (Fig. 10), und nach erfolgter Brechung unter den Brechungswinkel r im Medium II weiter eilt. Zwar stehen in II die Ebenen gleicher Phase, wie $\alpha_1\beta_1$, wiederum senkrecht zur Strahlrichtung. Gleiche Amplitude herrscht aber nicht auf ihnen, da die verschiedenen Punkte der Wellenebene verschiedene Wege im II zurückgelegt haben. In Punkt β_1 herrscht z. B. geringere Amplitude als in Punkt α_1, da Weg $D\beta_1$ grösser als Weg $C\alpha_1$ ist.

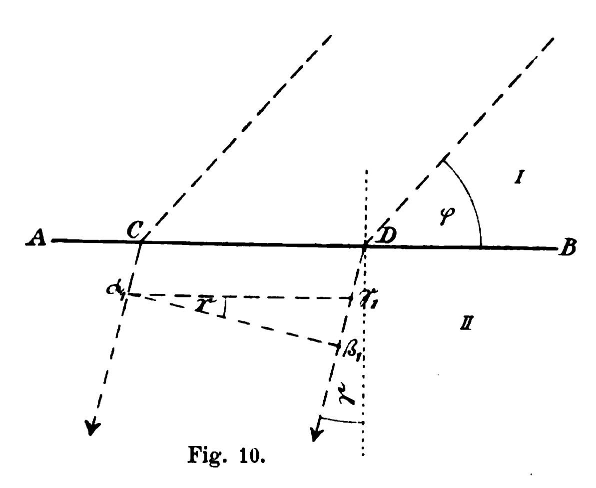


Fig. 10.

Gleiche Amplitude herrscht offenbar nur in Ebenen parallel der Grenzebene, wie z. B. in Ebene $\alpha_1\gamma_1$. Die Ebenen gleicher Amplitude bilden also mit den Ebenen gleicher Phase einen Winkel gleich dem Brechungswinkel r.

Für ein so beschaffenes Strahlenbündel zeigt nun die Theorie der Absorption, dass die Geschwindigkeit und die Extinction, d. h. ν und $\varkappa$ innerhalb eines absorbirenden Mediums abhängen von eben diesem Winkel r. Bezeichnen wir die Specialwerthe für einen bestimmten Winkel r mit ν_r und $\varkappa_r$. Für den Winkel $r = o$, d. h. für Wellenebenen gleicher Phase und Amplitude sei ν und $\varkappa$ gesetzt. Dann hängen diese Werthe, wie zuerst Ketteler[1]) gezeigt hat, zusammen durch die Gleichungen

$$\nu_r^2 - \varkappa_r^2 = \nu^2 - \varkappa^2 \qquad (60\,\mathrm{a})$$

$$\nu_r \varkappa_r \cos r = \nu \varkappa. \qquad (60\,\mathrm{b})$$

1) E. Ketteler, Theor. Optik. p. 126. Braunschweig 1885. Vgl. auch: W. Wernicke, Ueber die absoluten Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes, und über die Theorie der Reflexion. Pogg. Ann. **159**. p. 198—232 (1876); W. Voigt, Theorie der absorbirenden isotropen Medien, insbesondere Theorie der optischen Eigenschaften der Metalle. Wied. Ann. **23**. p 104—147 (1884). Ueber die Bestimmung der Brechungindices absorbirender Medien. Wied. Ann. **24**. p. 144—156 (1885). R. Sissingh, On the theorie of reflection of light by imperfectly transparent bodies. Kon. Akad. v. Wetenschapen. Amsterdam 30. Sept. 1905, p. 377—387.

Ketteler nennt sie die Hauptgleichungen der Theorie absorbirender Medien.

Wir wollen nun bei allen folgenden Ueberlegungen nur solche Lichtbewegungen voraussetzen, bei denen die Wellenflächen gleicher Phase und gleicher Amplitude zusammenfallen. Bei dieser Festsetzung ist es ein zwar häufig gebrauchter, aber sehr missverständlicher Ausdruck, zu sagen: ν und $\varkappa$ einer absorbirenden Substanz „hängen vom Einfallswinkel ab". Die ν und $\varkappa$, die wir betrachten, sind vielmehr eindeutige Constanten des Mediums. Sie gelten aber nur für Lichtbewegungen von der soeben definirten Beschaffenheit. Solche Lichtbewegungen können wir nun in praxi in einem absorbirenden Medium nur dann erzeugen und studiren, wenn wir ein paralleles Strahlenbündel die Oberflächen eines absorbirenden Mediums senkrecht treffen lassen. Sobald wir dem Strahlenbündel eine schiefe Richtung zur Oberfläche geben, schaffen wir künstlich ganz andere Bedingungen, als wir vorausgesetzt haben, nämlich Wellenebenen stark variirender Amplitude, und für diese gelten eben andere Gesetze. Für diese sind die ν_r und $\varkappa_r$ abhängig vom Winkel r, d. h. also indirect abhängig vom Einfallswinkel.

Wenn wir nun auch für unsere theoretischen Betrachtungen nur Wellenflächen gleicher Phase und Amplitude voraussetzen, so ist die Möglichkeit von Wellenflächen variirender Amplitude dennoch von practischer Bedeutung. Solche Wellenbewegungen müssen nämlich auftreten, wenn wir Brechungsindices an einem Prisma aus absorbirender Substanz bestimmen wollen. Denn bei einem Prisma muss von dem ein-, bezw. austretenden Lichtbündel mindestens das eine schief zur Prismenfläche sein. Das Licht erhält also eine Wellenfläche variirender Amplitude, und dieser Umstand muss bei der Berechnung der Brechungsindices in Betracht gezogen werden. Wir kommen später darauf zurück, und fahren nunmehr fort in der Besprechung der Integrationsmethoden unserer Hauptgleichungen.

133. Die Hauptgleichungen sind linear und homogen. Wir können darum, wie wir oben sagten, die Integration bequemer mittelst complexer Ausdrücke ausführen, und brauchen erst am Schlusse der Rechnung wieder zu den reellen Grössen überzugehen.

Setzen wir z. B.

$$\xi = \mathfrak{A}' \cdot e^{i 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \mathfrak{n} \frac{z}{\lambda}\right)} \tag{61a}$$

$$x = A' \cdot e^{i 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \mathfrak{n} \frac{z}{\lambda}\right)}. \tag{61b}$$

Darin ist $\mathfrak{n}$ eine complexe Grösse, deren Bedeutung aus folgender Betrachtung hervorgeht. Wir setzen

$$\mathfrak{n} = a - b i \tag{62}$$

und fragen nach der physikalischen Bedeutung von a und b. Setzt man (62) in (61 a) ein, so folgt:

$$\xi = \mathfrak{A}' \cdot e^{i 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - a\frac{z}{\lambda} + ib\frac{z}{\lambda}\right)}.$$

Dann erhält man die physikalische Bedeutung von ξ, wenn man rechts den conjugirten Ausdruck addirt. Dies giebt:

$$\xi = \mathfrak{A}' \cdot \left\{ e^{i 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - a\frac{z}{\lambda} + ib\frac{z}{\lambda}\right)} + e^{-i 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - a\frac{z}{\lambda} - ib\frac{z}{\lambda}\right)} \right\} =$$
$$= 2\mathfrak{A}' \cdot e^{-\frac{2\pi b z}{\lambda}} \cdot \cos 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - a\frac{z}{\lambda}\right). \quad (63)$$

Vergleichen wir dies mit (58 a), unter Berücksichtigung von (59), so sehen wir, dass a gleich dem Brechungsindex ν, und b gleich dem Extinctionsindex $\varkappa$ ist.

Ketteler nennt

$$\mathfrak{n} = \nu - i\varkappa \quad (64)$$

das „komplexe Brechungsverhältniss". Ausserhalb des Absorptionsstreifens, wo $\varkappa$ gleich Null ist, ist $\mathfrak{n}$ reell und identisch mit ν. Im Absorptionsstreifen dagegen hat es die Form (64). Wenn wir nun die Rechnung im übrigen genau so ausführen wie oben, so erhalten wir schliesslich $\mathfrak{n}$ und $\frac{A'}{\mathfrak{A}'}$ als complexe Functionen von λ.

Setzen wir nun in der complexen „Dispersionsformel" $\mathfrak{n} = f(\lambda)$ beiderseits die reellen und imaginären Theile gleich, so zerfällt die Formel in dieselben zwei reellen Dispersionsformeln, wie wir sie oben bereits mittelst der reellen Integrale erhalten haben.

Ebenso geht es mit $\frac{A'}{\mathfrak{A}'} = f(\lambda)$. Da dieser Ausdruck gleichfalls complex ist, setzen wir

$$A' = A\,(\cos\Delta + i\sin\Delta) \quad (65)$$
$$\mathfrak{A}' = \mathfrak{A}.$$

Die Formel zerfällt ebenfalls in zwei reelle Formeln, welche uns $\frac{A}{\mathfrak{A}}$ und Δ als Functionen von λ darstellen, und durch Vergleich mit den früheren Resultaten überzeugen wir uns, dass $\frac{A}{\mathfrak{A}}$ resp. Δ die Bedeutung des Amplitudenverhältnisses und der Phasendifferenz zwischen Molecül- und Aetherschwingungen haben[1]).

1) Zur Aufstellung dieser imaginären Ausdrücke gelangt man auf demselben Wege, den Fresnel ging, als seine Reflexionsformeln für das Gebiet der Totalreflexion complexe Amplituden lieferten. Er deutete die Multiplication einer Amplitude mit $\sqrt{-1}$ als einen Phasensprung von 90°, und gab seinen in imaginärer Form auftretenden Resultaten auf diese Weise eine den Thatsachen entsprechende Deutung. Das Verfahren wurde dann später auf das Problem der Metallreflexion und im Zusammenhang damit auf das der anomalen Dispersion angewandt. Da die Lösung der Aufgabe ebensowohl vermittelst der reellen Ausdrücke (58) möglich ist, haben die complexen Grössen für uns nur den Zweck einer Vereinfachung der Rechnung. (Vergl. auch F. Lippich. Ueber die Fresnel'sche Interpretation der imaginären Grössen. Prag. Ber. 1864. p. 73—80.)

134. Die verschiedenen Theorieen unterscheiden sich nun im wesentlichen durch ihre Annahme über die Molecularvorgänge, und damit durch die Form der Zusatzglieder F und F'. Die resultirenden Dispersionsgleichungen sind sich indessen sehr ähnlich, und es ist bei ihrem complicirten Bau schwierig, experimentell zwischen ihnen zu entscheiden, solange unsere Messungen sich nur auf ein eng begrenztes Gebiet des Spectrums (nämlich das sichtbare Spectrum und das nahe Ultraviolett und Ultraroth) beziehen.

Das gleiche gilt für diejenigen neueren Theorieen, die aus der Maxwell'schen Theorie unter der Annahme hergeleitet sind, dass die Aetherschwingungen electromagnetische seien. Diese Theorieen haben die älteren elastischen in den Hintergrund gedrängt, da sie verschiedene erhebliche Vorzüge allgemeiner Natur besitzen. Wir besprechen sie später, und gehen nunmehr über zur Einzeldarstellung, indem wir mit einigen vor Sellmeier erschienenen Theorieen beginnen, welche den Fall anomaler Dispersion gewissermaassen „unbewusst" enthalten.

d) Mechanische Theorieen, die den Fall anomaler Dispersion einschliessen.

Theorie von O'Brien und O. E. Meyer.

135. Die älteste, Absorption und anomale Dispersion einschliessende Theorie von O'Brien[1]) stammt merkwürdiger Weise schon aus dem Jahre 1844, ist aber bisher völlig unbeachtet geblieben, trotzdem sie in einer weitverbreiteten Zeitschrift veröffentlicht, und ausserdem identisch ist mit der 28 Jahre später erschienenen, bekannten und vielcitirten Theorie von O. E. Meyer. O'Brien hat freilich mit seiner Theorie nur zeigen wollen, wie man zugleich Dispersion und Absorption aus damals völlig neuen Grundannahmen ableiten könne. Er hat ferner gar nicht bemerkt, dass seine Theorie in Wirklichkeit anomale Dispersion giebt, wenigstens wenn man den unten zu besprechenden Coefficienten p als constant betrachtet.

O'Brien behandelt das Problem in sehr eleganter Weise für den allgemeinen Fall elliptischer (speciell circularer) Schwingungsform. Wir wollen die Darstellung im Interesse einheitlicher Behandlung für den Fall geradlinig polarisirten Lichtes vereinfachen. Wir haben damit zugleich die Theorie in der Meyer'schen Form.

O'Brien bemerkt einleitend, dass man zwei Arten von Kräften zwischen den ponderablen Molecülen und dem Aetherfluidum annehmen könne: erstens solche, die nur von der relativen Verschiebung beider Theile abhängen (diese

---

1) M. O'Brien, On the propagation of waves in a resistent fluid; with a new explanation of the dispersion and absorption of light, and other optical phaenomena. Phil. Mag. (3) **25**. p. 326—334. 521—528 (1844).

O. E. Meyer, Versuch einer Erklärung der anomalen Farbenzerstreuung. Pogg. Ann. **145**. p. 80—86 (1872). Phil. Mag. (4) **43**. p. 295—299 (1872).

führen zu den von uns früher behandelten Theorieen); zweitens solche, die von der Natur des Widerstandes sind, den ponderable Körper bei ihrer Bewegung in Flüssigkeiten erfahren, und die von der Geschwindigkeit abhängen.

Eine solche Kraft (der Reibung) nimmt er nun auch als zwischen Aether und ponderabler Materie wirkend an, und setzt sie proportional der Geschwindigkeit der Aetherteilchen[1]), also gleich

$$p \frac{\partial \xi}{\partial t}. \tag{66}$$

Darin kann der Coefficient p möglicherweise von der Schwingungszahl abhängen. Wir wollen ihn aber zunächst als constant betrachten.

(66) müssen wir auf der rechten Seite der Schwingungsgleichung addiren, und zwar, da der Bewegung entgegenwirkend, mit dem negativen Zeichen. Wir bekommen somit die Hauptgleichung:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \mathfrak{e} \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} - p \frac{\partial \xi}{\partial t}. \tag{67}$$

Wir integriren diese mittelst des Ausdrucks:

$$\xi = \mathfrak{A} . e^{-\frac{2\pi \varkappa z}{\lambda}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \nu \frac{z}{\lambda} \right)$$

und bekommen dann eine Bedingungsgleichung, die leicht in die beiden folgenden zerfällt:

$$\frac{\mathfrak{e}}{\mu} \left(\nu^2 - \varkappa^2 \right) = c_o^2; \quad \frac{\mathfrak{e}}{\mu} \nu \varkappa = \frac{p c_o}{4 \pi} \lambda. \tag{68}$$

Wir erhalten daraus:

$$2 \nu^2 = \frac{\mu}{\mathfrak{e}} \cdot c_o^2 \cdot \left\{ \sqrt{1 + \frac{p^2 \lambda^2}{4 \pi^2 c_o^2}} + 1 \right\}; \quad 2 \varkappa^2 = \frac{\mu}{\mathfrak{e}} \cdot c_o^2 \cdot \left\{ \sqrt{1 + \frac{p^2 \lambda^2}{4 \pi^2 c_o^2}} - 1 \right\} \tag{69}$$

oder, nach Einführung der Absorptionsconstanten k durch (59):

$$2 k^2 = \frac{\mu}{\mathfrak{e}} \cdot \frac{4 \pi^2 c_o^2}{\lambda^2} \cdot \left\{ \sqrt{1 + \frac{p^2 \lambda^2}{4 \pi^2 c_o^2}} - 1 \right\} {}^{2)}. \tag{70}$$

Wir sehen: ν nimmt mit abnehmendem λ ab, d. h. wir erhalten anomale Dispersion, und nur diese. k nimmt mit abnehmendem λ zu. Den characteristischen Gang der anomalen Dispersion zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens liefert die Formel freilich nicht, doch könnte sie für einige Metalle zutreffen. Aber für diese würde wieder das Gesetz der Zunahme von k mit abnehmendem λ nicht richtig sein, da solche Metalle im durchfallenden Licht roth erscheinen müssten (wie Meyer bemerkt). Die Theorie ist somit mit den Thatsachen nicht in Uebereinstimmung.

---

1) O'Brien nimmt ausserdem noch einen normal zur Bewegung wirkenden Widerstand an, der sich aber als unwesentlich herausstellt.

2) Wir haben hier den auf pag. 292, Anmerkung, erwähnten Fall, wo wir uns bei der Diskussion des Ausdrucks für $\varkappa$ vor Fehlern hüten müssen.

O'Brien stellt diese Erörterung freilich nicht an. Er betrachtet vielmehr das p von vornherein als abhängig von der Schwingungszahl n. Er zeigt dann, dass man setzen könne

$$p = C_1 - C_2 n^2 + C_4 n^4 - \cdots,$$

was zu der Cauchy'schen Dispersionsformel führe

$$\nu^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \cdots$$

Somit lasse sich die Dispersion und zugleich die Absorption auch ohne die Cauchy'schen Annahmen darstellen.

Meyer veröffentlicht genau dieselbe Theorie unabhängig von O'Brien im Jahre 1872, und zwar ausdrücklich als Theorie der damals gerade entdeckten anomalen Dispersion. Er betrachtet p von vornherein als constant. Strutt (Lord Rayleigh [1]), der etwas später als Meyer denselben Ansatz für Lichtbewegung in stark absorbirenden Medien giebt, hält dies für falsch, da man p mit λ variabel annehmen müsse, und zwar so sehr variabel, dass die kleinen Aenderungen von λ in dem Ausdruck für ν dagegen verschwänden. Man könne also die anomale Dispersion durch diese Theorie nicht erklären. Dieser Tadel ist kaum berechtigt. p ist nicht ein Maass für die allerdings mit λ variirende Absorption, sondern für die Reibung, und dass bei constantem p eine mit λ variirende Absorption herauskommen kann, zeigt ja Formel (70). Auch Helmholtz hat später den Reibungscoefficienten als Constante eingeführt.

Meyer nimmt als zweite Möglichkeit eine innere Reibung im Aether an, nach Art der inneren Reibung einer Flüssigkeit. Diese wäre auszudrücken durch ein Reibungsglied $+p' \frac{\partial^3 \xi}{\partial t\, \partial z^2}$, das indessen auch nur zu einer Dispersions- und Absorptionsformel mit demselben Gang wie (69) führt.

Theorie von de Colnet d'Huart.

136. In dieser schon im Jahre 1864 erschienenen Theorie [2]) ist eine Dispersionsformel abgeleitet, die den Fall anomaler Dispersion enthält, ohne dass dies dem Verfasser selbst aufgefallen wäre. Er kommt dann später (1891) auf die Sache noch einmal zurück.

Wir können auf die Ableitung der Formel hier nicht eingehen, da der Verfasser seine Theorie auf gänzlich von allen bisherigen verschiedenen Annahmen aufbaut. Er nimmt nicht den Aether, sondern die ponderablen Molecüle selbst als Träger sowohl der Licht- wie der Wärmebewegung an, wobei die Lichtbewegung durch andere Theile der Molecüle vermittelt wird, als die

1) I. W. Strutt, On the reflection and refraction of light by intensely opaque matter. Phil. Mag. (4) **43**. p. 322—337 (1872).

2) de Colnet d'Huart, Nouvelle théorie mathématique de la chaleur et de l'electricité. Publications de la société des sciences naturelles du Grand Duché de Luxembourg (1864).

Essai d'une theorie mathématique de la lumière, de la chaleur, de l'émission et de l'absorption des radiations calorifiques et lumineuses. Publications de l'Institut Royal Grand-Ducal de Luxembourg. **21**. p. 125—230 (1891).

Wärmebewegung. Infolgedessen vermag sich ein Theil der Bewegung der ersteren Theile auf die andern zu übertragen, was dann Absorption bedeutet. Die Lichtbewegung wird dargestellt durch Differentialgleichungen von der Form:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = a \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + b \frac{\partial^4 \xi}{\partial z^4}. \tag{71}$$

Daraus lässt sich für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c die Beziehung ableiten:

$$c = \omega - \frac{2\pi^2 K^2}{\omega l^2} + \frac{3K^2}{2\omega} H^2. \tag{72}$$

Hierin ist $H = f(\lambda)$ der Absorptionscoefficient. K und ω sind Constante. Wir sehen nun Folgendes. Lässt man das dritte, die Absorption enthaltende Glied fort, und dividirt durch c_0, so bekommt man die Cauchy'sche Formel mit zwei Gliedern. Behält man das dritte Glied bei, so wird mit abnehmendem λ zwar die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c verkleinert (normale Dispersion); wenn aber zugleich mit abnehmendem λ das H wächst, so kann es möglich sein, dass der Einfluss des dritten Gliedes bei einer bestimmten Wellenlänge überwiegt, und c infolgedessen mit abnehmendem λ zunimmt (anomale Dispersion). Die Abhängigkeit des H von λ wird durch besondere Gleichungen ausgedrückt.

Ansatz von Maxwell.

137. Ein völlig vergessener, ebenfalls vor Entdeckung der anomalen Dispersion veröffentlichter Ansatz[1]) stammt von Maxwell aus dem Jahre 1869. Er ist als Examensaufgabe in einer schwer zugänglichen Zeitschrift erschienen, enthält nur die Differentialgleichungen und ihre Auflösung und schliesst mit der Aufforderung, diese Auflösung zu deuten. Wenn er auch in der Geschichte der Entwickelung der Theorie keine Rolle spielt, so sei doch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der Maxwell'sche Ansatz zu Dispersionsformeln führt, die sich mit den heute gültigen fast vollständig decken. Wir werden später darauf zurückkommen.

Endlich erwähnen wir noch eine Abhandlung von Puschl,[2]) der die Phänomene der Brechung darauf zurückführen will, dass das Licht sich durch die Molecüle mit geringerer Geschwindigkeit bewege als in dem sie umgebenden Aether; ferner eine neuere Theorie von de Klercker[3]), die verdichtete Aetherhüllen um die Molecüle, und statt dieser zur Vereinfachung der mathematischen Behandlung eine Schichtstructur des Mediums annimmt, aber zu unbrauchbaren Resultaten gelangt. de Klercker hat später die anomale Dispersion überhaupt geleugnet, und will ihre Erscheinungen als Fluorescenzphänomene deuten!

---

1) Litteraturangabe § 158.

2) C. Puschl, Ueber den Zusammenhang zwischen Absorption und Brechung des Lichtes Wiener Ber. **67**. p. 8—11 (1873).

3) C E. de Klercker, Recherches sur la dispersion prismatique de la lumière. K. Sv. Vet. Ak. Handl. **7**. 1—55 (1882). Fortschr. p. 38 (1882). C. R. **97**. p. 706—708 (1883). Electrician **11**. p. 555 (1883). Sur la dispersion anormale de la lumière. K. Sv. Vet. Ak. Handl. **22**. (1), Nr. 3 (1886—87). Fortschr. p. 45 (1889).

Theorie von Sellmeier.

138. Sellmeier's Theorie[1]) ist im Jahre 1871 erschienen. Wir wollen sie im Folgenden in möglichster Kürze, aber unter Beibehaltung der Sellmeier'-schen Behandlungsweise wiedergeben. Diese ist infolge complicirter Annahmen sehr unübersichtlich, und lässt sich unter vereinfachten Annahmen kürzer und klarer, dem Schema in § 130 entsprechend darstellen. Da dies indessen das Characteristische der Sellmeier'schen Anschauungen verwischen würde, ziehen wir es vor, der Originalabhandlung zu folgen und die abgekürzte Darstellung, auf die ein eiliger Leser hiermit verwiesen sei, am Schlusse (§ 144) zu bringen.

Sellmeier hatte seine Ideen schon seit Jahren concipirt und schon 1866 in Unkenntniss der Le Roux'schen Entdeckung und vor Kundt und Christiansen die Möglichkeit anomaler Dispersion vorausgesagt, und sie an einer Fuchsinlösung gesucht. Dies Experiment war infolge unzureichender Hülfsmittel nicht geglückt, und so sah er von einer genauen Ausarbeitung und Publication seiner Ideen ab. Um so grösser war, wie er schreibt, seine Freude an den Christiansen-Kundt'schen Beobachtungen, die ihn nunmehr zur Bekanntgabe seiner Theorie veranlassen.

Sellmeier geht, wie Boussinesq, von der Annahme aus, dass der Aether innerhalb des Körpers dieselbe Elasticität und Dichte besitze wie im Weltenraum. Die im Aether eingelagerten Körpertheilchen denkt er sich als Massenpunkte. Jedes Körpertheilchen soll von den übrigen Körpertheilchen des Systems, und dem ebenfalls als Aggregat von Punkten gedachten Aether eine von der Entfernung abhängige Einwirkung erfahren, und so in einem bestimmten Gleichgewichtsort erhalten werden. Die gegenseitige Entfernung der Körpertheilchen sei klein gegen die Länge der Lichtwelle.

Dringt nun eine Aetherschwingung in den Körper ein, so werden auch die Körpertheilchen verschoben und gerathen ins Mitschwingen. Dabei müssen wir Folgendes bedenken: der Gleichgewichtsort jedes einzelnen Körpertheilchens ist abhängig von der Lage aller anderen Theilchen, und da diese sämmtlich mitschwingen, so wird er bei diesen Schwingungen gleichfalls in Mitleidenschaft gezogen. Wir müssen also unterscheiden zwischen Schwingungen des Gleichgewichtsortes, und Schwingungen des Körpertheilchens selbst um seinen jeweiligen Gewichtsort. Als letzteren bezeichnen wir denjenigen Punkt, in dem das schwingende Körpertheilchen zur Ruhe kommen würde, wenn wir alle übrigen Theilchen in dem betreffenden Zeitmoment festhalten würden.

---

1) W. Sellmeier, Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen. Pogg. Ann. **143**. p. 272—282 (1871). Ann. chim. et phys. **25**. p. 421—422 (1872). Ueber die durch Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen, und deren Rückwirkung auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalieen. Pogg. Ann. **145**. p. 399—421. p. 520—548 (1872) **147**. p. 386—403, p. 525—554 (1872).

Nun denke man sich weiter, dass jedes Körpertheilchen in Bezug auf seinen Gleichgewichtsort eine ganz bestimmte Eigenschwingungsdauer habe, und dass diese Eigenschwingungsdauer für alle Körpertheilchen dieselbe sei. Wenn dann der Körper von Lichtwellen durchsetzt wird, deren Schwingungsdauer von der der Körpertheilchen sehr verschieden ist, so werden diese nur schwach mitschwingen. Wenn aber die Schwingungsdauer der Lichtwellen ganz oder nahezu mit der der Körpertheilchen übereinstimmt, so werden sie nach dem Princip der Resonanz in heftiges Mitschwingen geraten. Aus dem Zusammenwirken dieser Factoren entsteht die Dispersion, die im Gebiet der Resonanz zu anomaler Dispersion, begleitet von Absorption wird.

139. Aus der sehr umständlichen Entwickelung greifen wir nur die folgenden Hauptpunkte heraus, wobei wir nur die x-Coordinate behandeln.

Ein Körpertheilchen befindet sich im Ruhezustande in seinem Gleichgewichtsort. Nun dringe eine Aetherschwingung

$$\xi = \mathfrak{A} \sin 2\pi \frac{t}{\tau} \tag{73}$$

in das Medium ein. Dann geräth der Gleichgewichtsort ins Mitschwingen, und Sellmeier sucht zunächst zu erweisen, dass diese Schwingungen eine der Aetherschwingung proportionale Amplitude A_0 haben, mit ihr von gleicher Periode und Phase sind. Ist x_0 die Verschiebung des Gleichgewichtsortes, so können wir also setzen

$$x_0 = A_0 \sin 2\pi \frac{t}{\tau}, \tag{74}$$

wo

$$A_0 \text{ porportional } \mathfrak{A} \tag{75}$$

ist.

Auch das Körpertheilchen wird in Schwingungen um seine jeweilige Gleichgewichtslage als Ruhelage versetzt, die, wie wir annehmen, den Pendelgesetzen gehorchen sollen. Dann können wir diese Schwingungen darstellen durch (x die Verschiebung der Körpertheilchen)

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -h'(x - x_0), \tag{76}$$

wo

$$h' = \frac{4\pi^2}{\tau_m^2} \tag{77}$$

ist, und τ_m die Eigenschwingungsdauer der Körpertheilchen bedeutet. Wir sagen damit aus, dass auf die Körpertheilchen eine Kraft wirkt (die Kraft F in § 130) proportional der Entfernung aus dem jeweiligen Gleichgewichtsort.

(74) in (76) eingesetzt giebt

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{\tau_m^2}\left(x - A_0 \sin 2\pi \frac{t}{\tau}\right). \tag{78}$$

Dies ist die bekannte Gleichung einer erzwungenen Schwingung. Ihr Integral lässt sich schreiben

$$x = \frac{\tau^2}{\tau^2 - \tau_m^2} \cdot A_o \cdot \sin 2\pi \frac{t}{\tau}, \tag{79}$$

wo

$$\frac{\tau^2}{\tau^2 - \tau_m^2} A_o = A \tag{80}$$

die Amplitude des Körpertheilchens bedeutet, so dass wir auch schreiben können

$$x = A \sin 2\pi \frac{t}{\tau}. \tag{81}$$

Wir sehen: die Schwingungen des Körpertheilchens sind von gleicher Periode wie die des erregenden Lichtes. Aus (80) folgt: ihre Phase ist gleich der des Lichtes für $\tau > \tau_m$, und um π verschieden für $\tau < \tau_m$. Die Amplitude A der Schwingungen wird um so grösser, je mehr τ, die Schwingungsdauer des Lichtes, übereinstimmt mit τ_m, der Eigenschwingungsdauer der Körpertheilchen. Für $\tau = \tau_m$ wird der Ausdruck unbrauchbar, da ξ nicht unendlich gross werden darf. Wir nehmen für diesen Fall als Lösung von (78) das Integral:

$$x = -\pi \frac{t}{\tau_m} \cdot A_o \cos 2\pi \frac{t}{\tau_m}. \tag{82}$$

(82) stellt also die Schwingungen des Körpertheilchens für $\tau = \tau_m$, d. h. im Centrum des Absorptionsstreifens dar. Sie sind um $\frac{\pi}{2}$ verspätet gegen die (durch $+ \sin 2\pi \frac{t}{\tau_m}$ ausgedrückten) Schwingungen des erregenden Lichtes. Nach (82) müsste nun die Amplitude der Körpertheilchen mit wachsender Zeit ins ungemessene wachsen. Um diesem Einwand zu begegnen, und um zugleich eine Erklärung für die Absorption zu geben, stellt Sellmeier folgende Ueberlegung an. Wir nehmen an, dass das Licht niemals aus einem continuirlichen Wellenzug bestehe, sondern aus einzelnen, durch die unregelmässigen Pulsationen der kleinsten Theile der Lichtquelle erzeugten, unregelmässig auf einander folgenden, durch Pausen getrennten Wellenreihen. Dann sieht man Folgendes ein: die Amplitude des Körpertheilchens wird, wenn es durch Licht von der Schwingungsdauer τ_m erregt wird, nach (82) mit wachsendem t immer weiter anwachsen, bis endlich die Wellenreihe zu Ende ist, und eine Pause eintritt. In diesem Moment hat also die Amplitude des Körpertheilchens ein Maximum erreicht. Seine Schwingungen werden während der Pause fortdauern, aber dadurch gedämpft werden, dass das Körpertheilchen seinerseits Aetherwellen erzeugt, die um $\frac{\pi}{2}$ gegen die Schwingungen des Körpertheilchens verspätet sind, und die nun als Fluorescenzlicht in Erscheinung treten. Die Energie, welche das Körpertheilchen von der Wellenreihe aufgenommen hat, geht also während der Pause durch Ausstrahlung (Zerstreuung) verloren, und somit muss das Licht (bei millionenfacher Wiederholung dieses Vorganges in der Secunde), nach dem Durchgang durch den Körper geschwächt erscheinen.

Diese Sellmeier'sche Erklärung des Absorptionsvorganges hat auf den ersten Blick etwas ungemein bestechendes, insofern sie physikalisch annehmbar[1]) ist im Gegensatz zu späteren Deutungen, die wir noch kennen lernen werden. Aber leider entspricht sie nicht den Thatsachen. Denn ein Fluorescenzlicht von der Stärke, wie diese Deutung voraussetzt, und von derselben Wellenlänge, wie die des erregenden Lichtes, wird bei absorbirenden Körpern nicht beobachtet. Wir beobachten vielmehr Erwärmung des Körpers, d. h. Uebergang der geordneten Bewegung des Lichtes in ungeordnete Molecularbewegung, und wir werden später sehen, welche ausserordentlichen Schwierigkeiten uns infolgedessen die Deutung des Absorptionsphänomens bereiten wird.

Wir müssen also die Sellmeier'sche Erklärung der Absorption als unbefriedigend bezeichnen. Sie wird es noch mehr, wenn wir bedenken, dass bei seinen Annahmen der Bereich der Absorption ein sehr schmaler sein müsste, während wir in Wirklichkeit sehr breite Absorptionsstreifen (wenigstens bei Flüssigkeiten und festen Körpern) beobachten. Um diese zu erklären, ergänzt Sellmeier seine Betrachtungen durch die Annahme einer „Nebenabsorption", welche für die der Periode τ_m benachbarten Schwingungen auftreten soll, und zwar infolge einer Veränderlichkeit der Schwingungsellipse, die die Aethertheilchen in einem natürlichen Lichtstrahl durchlaufen müssen. Durch die Annahme verschiedener „refractiver" und „absorptiver" Theilchen werden seine Betrachtungen dann noch komplicirter.

140. Während man somit nach Sellmeier die durch (82) dargestellten Schwingungen des Körpertheilchens als Ursache der Absorption auffassen kann, ist dies mit den durch (79) dargestellten nicht der Fall. Denn ihre Amplitude ist immer proportional der Amplitude des Aethers. Ist letztere am Schlusse einer Schwingungsreihe Null geworden, so ist auch die des Körpertheilchens Null. Letzteres behält also von der ihm ertheilten Energie nichts zurück, d. h. eine Absorption findet durch diese Schwingungen nicht statt. Wohl aber wird durch die Körpertheilchen die durch die Schwingungsbewegung zu bewältigende träge Masse vergrössert, und dies muss einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Wellenbewegung ausüben. Die durch Gleichung (79) dargestellten Schwingungen sind also die Ursache der Brechung und Dispersion.

Um dies einzusehen, denken wir uns einen Wellenzug W_1 im reinen Aether, von der Wellenlänge λ_1, der Schwingungsdauer τ_1, und der Maximalamplitude $\mathfrak{A}_1$. Jedes Aethertheilchen schwingt dann nach dem Gesetz

$$\xi = \mathfrak{A}_1 \sin 2\pi \frac{t}{\tau_1}. \tag{83}$$

Sei ferner $\mathfrak{M}$ die Masse des Aethertheilchens. Dann ist bekanntlich die potentielle Energie Φ_A des Aethertheilchens im Moment seiner grössten Verschiebung $\mathfrak{A}_1$ gleich

1) Man könnte den Einwand erheben, dass die Absorption von der Länge der Pause, und damit von der Natur der Lichtquelle abhängig sein müsse.

$$\Phi_A = \frac{2\pi^2}{\tau_1^2} \cdot \mathfrak{M} \cdot \mathfrak{A}_1^2. \tag{84}$$

Da bei den Schwingungen im reinen Aether keinerlei Energieverlust stattfindet, so verwandelt sich diese potentielle Energie beim Zurückschwingen des Theilchens vollständig in kinetische Energie. Die kinetische Energie T_A im Moment, wo das Theilchen die Ruhelage passirt, würde also gleich Φ_A sein.

Nun wollen wir uns einen ebensolchen Wellenzug W_2, mit derselben Maximalamplitude $\mathfrak{A}_1$ und mit demselben λ_1 im Aether **innerhalb** des Körpers vorstellen. Wie bekannt, gehört innerhalb des Mediums zu einer Welle von derselben Länge wie im freien Aether eine andere Schwingungsdauer τ_2 als im freien Aether[1]). Sie ist, wenn ν den Brechungsindex des Mediums für die betreffende Wellenlänge bedeutet, gegeben durch die Beziehung

$$\tau_2 = \nu \tau_1. \tag{85}$$

Da nun nach unsern Voraussetzungen die Dichte und die Elasticität des Aethers im Körper dieselbe sein soll wie im Weltenraum, so muss für unsern Wellenzug W_2 im Körper die potentielle Energie eines Aethertheilchens in der Maximalamplitude dieselbe sein, wie für den Wellenzug W_1 im freien Aether, d. h. gleich (84), und, nach Einführung von τ_2 in (84), gleich:

$$\Phi_A = \nu^2 \cdot \frac{2\pi^2}{\tau_2^2} \cdot \mathfrak{M} \cdot \mathfrak{A}_1^2. \tag{86}$$

Andererseits ist aber das Gesetz der Schwingung innerhalb des Körpers gleich (83), wenn man darin τ_2 statt τ_1 setzt, also gleich

$$\xi = \mathfrak{A}_1 \cdot \sin 2\pi \frac{t}{\tau_2}. \tag{87}$$

Berechnen wir hieraus die kinetische Energie T_A beim Durchgang durch die Ruhelage:

$$T_A = \frac{2\pi^2}{\tau_2^2} \mathfrak{M} \mathfrak{A}_1^2, \tag{88}$$

so sehen wir (da ν immer > 1), dass T_A nicht, wie im freien Aether, gleich Φ_A, sondern kleiner ist.

Also findet innerhalb des Körpers ein Energieverlust statt, wenn das Aethertheilchen aus der Maximalverschiebung in die Ruhelage zurückschwingt — im Gegensatz zu dem gleichen Vorgang im freien Aether.

---

1) Um Missverständnisse zu vermeiden, sei hierzu Folgendes bemerkt: Sellmeier sagt nicht etwa, dass der Wellenzug, wenn er den Körper durcheile, dieselbe Wellenlänge, aber eine andere Schwingungsdauer als im freien Aether erhalte. Das wäre physikalischer Unsinn, aber Sellmeier ist thatsächlich in diesem Sinne missverstanden worden (vgl. Breuer, Dispersion des Lichtes, p. 35. Erfurt 1891). Vielmehr fordert Sellmeier auf, sich einen Wellenzug, in einem Zeitmoment fixirt, einmal im reinen Aether zu denken, und sich ein zweitesmal dieselbe Verschiebungsconfiguration im Aether des Körpers vorzustellen. Diese letztere Lichtbewegung würde im Auge den Eindruck einer anderen Farbe als die erstere hervorrufen, und zwar einer Farbe von grösserer Schwingungsdauer.

Die Fresnel'sche Theorie beseitigt diese Schwierigkeit, indem sie die Dichte des Aethers innerhalb des Körpers grösser als im leeren Raum annimmt. Bezeichne von nun ab $\mathfrak{M}$ die Masse des in einem Einheits-Volum leeren Raumes enthaltenen Aethers (die Dichte), wobei das Volum so klein sei, dass alle darin enthaltenen Aethertheilchen als in gleicher Phase schwingend gedacht werden können. Dann wäre nach Fresnel im gleichen Körpervolum die Aethermasse $\mathfrak{M} + \mathfrak{M}'$ enthalten, wo $\mathfrak{M}'$ die Masse des „gebundenen" Aethers bedeutet. Die Gleichung (88) würde dann lauten

$$T_A = \frac{2\pi^2}{\tau^2}(\mathfrak{M} + \mathfrak{M}')\mathfrak{A}_1^2.$$

Dies gleich (86) gesetzt, würde ergeben, dass die brechende Kraft

$$\nu^2 - 1 = \frac{\mathfrak{M}'\mathfrak{A}_1^2}{\mathfrak{M}\mathfrak{A}_1^2} = \frac{\text{lebendige Kraft des gebundenen Aethers}}{\text{〃 〃 〃 freien 〃}} \tag{89}$$

oder auch gleich dem Verhältniss der Dichtigkeiten sei.

Sellmeier hat aber die Voraussetzung gemacht, dass die Dichte des Aethers im Körper dieselbe sei wie im Weltenraum. Man muss darum annehmen, dass die Differenz der Energieen (86) minus (88), nämlich

$$(\nu^2 - 1)\frac{2\pi^2}{\tau_2^2} \cdot \mathfrak{M} \cdot \mathfrak{A}_1^2 \tag{90}$$

dem Aether verloren gehe und dazu benutzt werde, die Körpertheilchen in Bewegung zu setzen[1]). Dann muss nach dem Energieprincip diese vom Aether während einer Schwingungsperiode verlorene Energie gleich der von den Körpertheilchen des Volums während derselben Zeit aufgenommenen Energie sein, und für diese letztere wollen wir einen Ausdruck finden.

Sei M die Masse eines Körpertheilchens, τ_m seine Eigenschwingungsdauer A seine Maximalamplitude, A_0 die seines Gleichgewichtsortes. Dann ist seine potentielle Energie zur Zeit seiner grössten Verschiebung

$$\Phi_K = \frac{2\pi^2}{\tau_m^2} M(A - A_0)^2. \tag{91}$$

Seine kinetische Energie beim Durchgang durch die momentane Ruhelage ist nach (81)

$$\frac{M}{2}\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 = T_K = \frac{2\pi^2}{\tau^2} M A^2. \tag{92}$$

Die Differenz dieser Energieen (91) und (92) ist unter Benutzung von (80)

1) Wenn wir den Körpertheilchen keine Eigenschwingungsdauer zugeschrieben hätten, sondern annehmen wollten, sie würden vom Aether hin- und hergeführt (wie O'Brien, vgl. pag. 277), so könnten wir nunmehr die Körpertheilchen die Rolle des gebundenen Aethers spielen lassen, und erhielten dann die brechende Kraft als das Verhältniss der lebendigen Kräfte der Körper- und Aetherbewegung.

$$\frac{2\pi^2}{\tau^2} M A^2 - \frac{2\pi^2}{\tau_m^2} M (A - A_o)^2 = \frac{2\pi^2}{\tau^2} M \frac{\tau^2}{\tau^2 - \tau_m^2} A_o^2 . \tag{93}$$

Sie ist jederzeit positiv, da, wenn $\tau > \tau_m$, Körpertheilchen und Gleichgewichtsort sich auf derselben Seite der Ruhelage befinden, wenn $\tau < \tau_m$, auf entgegengesetzten Seiten (vgl. pag. 302). Also hat das Körpertheilchen während des Zurückgehens in die momentane Ruhelage die Energie (93) gewonnen. Bedeute M nunmehr die Masse der Körpertheilchen in dem oben betrachteten Einheitsvolum (die Körperdichte); dann ist (93) die von sämmtlichen Körpertheilchen des Volums gewonnene Energie. Nach dem Energieprincip soll diese gleich der vom Aether verlorenen, d. h. gleich (90) sein. So gewinnen wir die Gleichung (in (90): $\mathfrak{A}$ statt $\mathfrak{A}_1$ und τ statt τ_2 gesetzt):

$$\nu^2 - 1 = \frac{M \cdot \frac{\tau^2}{\tau^2 - \tau_m^2} A_o^2}{\mathfrak{M} \mathfrak{A}^2} . \tag{94}$$

Da nach (75) A_o und $\mathfrak{A}$ einander proportional sind, können wir setzen

$$\frac{M A_o^2}{\mathfrak{M} \mathfrak{A}^2} = \text{const.} = D . \tag{95}$$

Führen wir nun noch mittelst der Beziehungen

$$\lambda = c_o \tau ; \; \lambda_m = c_o \tau_m \tag{96}$$

die Wellenlänge im freien Aether ein, so erhalten wir die **Sellmeier'sche Dispersionsformel**

$$\nu^2 - 1 = \frac{D \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} . \tag{97}$$

Darin ist λ_m die Wellenlänge, welche der Eigenschwingungsdauer der Molecüle entspricht, d. h. die Wellenlänge des Absorptionsstreifens.

Besprechung der Sellmeier'schen Dispersionsformel.

141. Wir wollen die Sellmeier'sche Formel nunmehr discutiren. Schreiben wir sie in der Form:

$$\nu^2 - 1 = \frac{\frac{D}{\lambda_m^2}}{\frac{1}{\lambda_m^2} - \frac{1}{\lambda^2}} \tag{98}$$

oder

$$(\nu^2 - 1) \cdot \left(\frac{1}{\lambda_m^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{D}{\lambda_m^2} = \text{const.}, \tag{99}$$

und nehmen $\nu^2 - 1$ als Ordinaten, $\frac{1}{\lambda^2}$ als Abscissen eines rechtwinkligen Coordinatensystems (Fig. 10). Die Curve ist eine Hyperbel, deren eine Asymptote die x-Achse, die andere Asymptote eine im Punkte $x = \frac{1}{\lambda_m^2}$ errichtete Senkrechte bildet. Denn für einen Punkt A ist das Product

$$A\,C \cdot A\,B = (\nu^2 - 1) \cdot \left(\frac{1}{\lambda_m^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right) = \text{constans}.$$

(Der Bequemlichkeit halber wurde die Hyperbel als gleichseitige gezeichnet.)

Wir sehen, wie die Curve $\nu^2 - 1$ für $\frac{1}{\lambda^2} = 0$, d. h. für $\lambda = \infty$, den Wert D hat. Von hier aus steigt sie mit zunehmendem $\frac{1}{\lambda^2}$, d. h. mit abnehmender Wellenlänge, also vom Ultraroth aus, erst langsam, dann immer schneller an. Kurz vor $\frac{1}{\lambda_m^2}$, d. h. kurz vor dem durch λ_m characterisirten

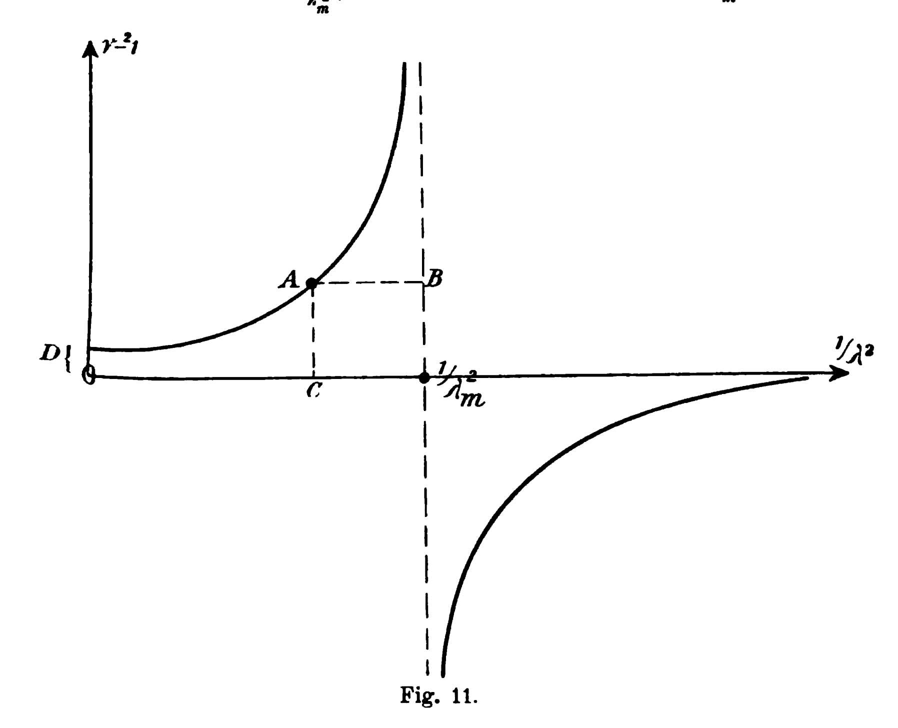


Fig. 11.

Absorptionsstreifen wächst sie ausserordentlich stark an, um den Wert $+\infty$ zu erreichen. Von der anderen Seite, vom Ultraviolett her, nimmt sie in derselben Weise gegen den Absorptionsstreifen ab bis auf $-\infty$. Innerhalb des Absorptionsstreifens erleidet sie eine unstetige Unterbrechung.

Demzufolge zeigt Fig. 12 die Gestalt der Dispersionscurve $\nu = f(\lambda)$, wobei selbstverständlich immer die positive Wurzel aus ν^2 genommen worden ist. Für $\lambda = \infty$ ist $\nu = \nu_\infty = \sqrt{1 + D}$. Von hier, also vom Ultraroth aus, steigt der Brechungsindex bis auf $+\infty$ für $\lambda = \lambda_m$. Für $\lambda = 0$ ist $\nu = \nu_0 = 1$. Von hier, also vom Ultraviolett aus, fällt der Brechungsindex und ist kleiner als 1, bis $\lambda = \frac{\lambda_m}{\sqrt{1 + D}}$, wo er Null wird. $\nu < 1$ bedeutet Fortpflanzungsgeschwindigkeiten grösser als im Weltenraum, die somit innerhalb der Körper auf der „violetten Seite" eines Absorptionsstreifens nach der Theorie vorkommen können.

Zwischen $\lambda = \frac{\lambda_m}{\sqrt{1+D}}$ und $\lambda = \lambda_m$ ist der Brechungsindex imaginär. Dies ist das Gebiet der Absorption, oder das „Unstetigkeitsgebiet". Schliessen wir dieses zunächst aus, so sehen wir, dass ν auf der rothen Seite des Absorptionsstreifens sehr stark ansteigt, auf der violetten Seite sehr stark fällt. Dieser Verlauf ist nun in der That für die anomale Dispersion characteristisch. Wenigstens existiren Körper, bei denen ein solcher Verlauf der Curve beobachtet werden kann. In erster Linie ist hier der Natriumdampf zu nennen, und wir werden auf diesen Punkt bei der Besprechung der experimentellen Arbeiten zurückkommen.

Das Gebiet der Unstetigkeit bezeichnet zugleich den schwachen Punkt der Sellmeier'schen Theorie. In Wirklichkeit erweist sich die Dispersions-

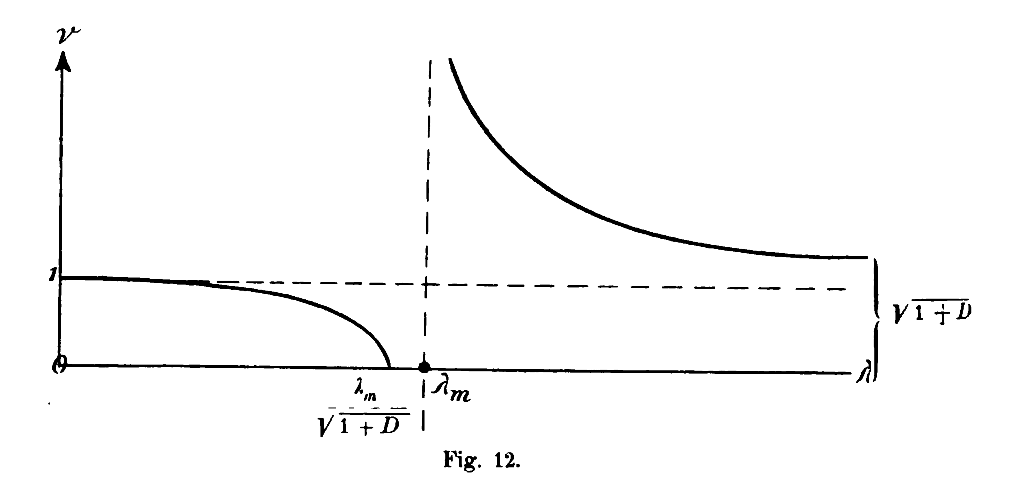


Fig. 12.

curve, wo man sie innerhalb des Absorptionsgebietes hat messen können, als stetig nach der auf pag. 262 angegebenen Form. Dass Sellmeier's Theorie nicht zu dieser Form führt, liegt daran, dass er den Absorptionsvorgang nicht analytisch formulirt hat. Wie wir später sehen werden, ist Helmholtz die Lösung dieser Aufgabe geglückt[1]).

---

1) Während die ganze Entwickelung der Dispersionstheorie seit Sellmeier darauf abzielt, die Curve im Absorptionsgebiet zu einer stetigen zu machen, hat Lord Kelvin in neuester Zeit die Sellmeier'sche Formel doch noch physikalisch deuten wollen. Er nimmt an, dass das Gebiet der Unstetigkeit ein Gebiet der Totalreflexion sei. Damit würde er dann freilich die ganze Entwickelung der Theorie seit Sellmeier ablehnen, und er wird dazu anscheinend veranlasst durch seine Abneigung gegen die Deutung der Absorption in den neueren Theorieen, die er im Vergleich zu der Sellmeier'schen als Rückschritt bezeichnet (Lord Kelvin, Baltimore lectures, p. 100 und 155. London 1904). Uebrigens sucht auch Sellmeier einen stetigen Verlauf dadurch zu erzielen, dass er, von der Thatsache der grossen Breite vieler beobachteter Absorptionsstreifen ausgehend, im Körper unendlich viele Gattungen von Körpertheilchen annimmt. Dem entsprechen unendlich viele Molecular-Dispersionscurven, die sich über einander lagern, und deren Mittelwerth die nunmehr stetige Dispersionscurve des Gesammtkörpers bilden soll. Vgl. den folgenden Absatz.

142. Die Sellmeier'sche Theorie ist schon von ihrem Urheber in einem wichtigen Punkte erweitert worden, der uns zu einer bedeutsamen Schlussfolgerung führen wird. Wir wollen annehmen, dass der Körper nicht nur eine, sondern mehrere Gattungen schwingungsfähiger Molecüle mit verschiedenen characteristischen Eigenschwingungsperioden τ_{m_1}, τ_{m_2} etc. besitze.[1]) Dann können wir offenbar folgendermaassen schliessen.

Der Ausdruck (93) stellt den Energiegewinn aller in einem bestimmten Volum enthaltenen Körpertheilchen von der Eigenschwingungsdauer τ_m dar. Sind in dem Volum noch andere Körpertheilchen mit anderen Schwingungsdauern enthalten, so können wir den Ausdruck (93) für jede solche Gruppe von Theilchen bilden. Der gesammte Energiegewinn aller im Volum enthaltenen Theilchen ist dann

$$\frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot M_1 \frac{\tau^2}{\tau^2 - \tau_{m_1}^2} A_{o1}^2 + \frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot M_2 \frac{\tau^2}{\tau^2 - \tau_{m_2}^2} A_{o2}^2 + \cdots\cdots$$

und wir erhalten die Dispersionsformel:

$$\nu^2 - 1 = \frac{D_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_1}^2} + \frac{D_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_2}^2} + \cdots$$

oder

$$\nu^2 - 1 = \sum \frac{D_m \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}, \tag{100}$$

wo das Σ bedeutet, dass rechts so viele Glieder mit ihnen eigenthümlichen Constanten D_m und λ_m vorhanden sind, wie Gattungen von Körpertheilchen.

143. Bezogen auf $\nu^2 - 1$ und $\frac{1}{\lambda^2}$ als Coordinaten, stellt jedes Glied unter dem Summenzeichen von (100) eine Hyperbel dar, deren Mittelpunkt bei den respectiven $\frac{1}{\lambda_{m_1}^2} \cdot \frac{1}{\lambda_{m_2}^2}, \frac{1}{\lambda_{m_3}^2}$ etc. liegt und deren besondere Form von den Werthen der Constanten abhängt. In Fig. 13 ist eine solche Construction durchgeführt für eine ideale Substanz mit drei Absorptionsstreifen bei den Wellenlängen 0,5 μ, 1,0 μ und 2 μ, und willkürlich angenommenen Constanten $D_1 = 0{,}5$, $D_2 = 1{,}5$, $D_3 = 1{,}0$, also für die Formel:

$$\nu^2 - 1 = \frac{0{,}5 \,.\, \lambda^2}{\lambda^2 - 0{,}5^2} + \frac{1{,}5 \,.\, \lambda^2}{\lambda^2 - 1{,}0^2} + \frac{1 \,.\, \lambda^2}{\lambda^2 - 2{,}0^2}.$$

Wir erkennen die drei Hyperbeln I (Mittelpunkt bei $\frac{1}{\lambda^2} = 4{,}0$); II (Mittelpunkt bei $\frac{1}{\lambda^2} = 1{,}0$); III (Mittelpunkt bei $\frac{1}{\lambda^2} = 0{,}25$). Durch Addition sämmt-

[1]) In dieser Form wird die Verallgemeinerung der Theorie in allen älteren Theorieen vorgenommen. In neuerer Zeit herrscht indessen das Bestreben, nur eine Molecülart anzunehmen, dieser aber einen complicirten Bau, und damit statt eines mehrere Freiheitsgrade, d. h. also auch mehrere Eigenschwingungen zuzuschreiben. Anregung dazu gaben die neueren Versuche, Gesetzmässigkeiten im Bau der Linienspectren zu begründen. Vgl. u. a. A. Garbasso, Vorlesungen über Theoretische Spectroscopie. Leipzig, J. A. Barth, 256 S., 8° (1906).

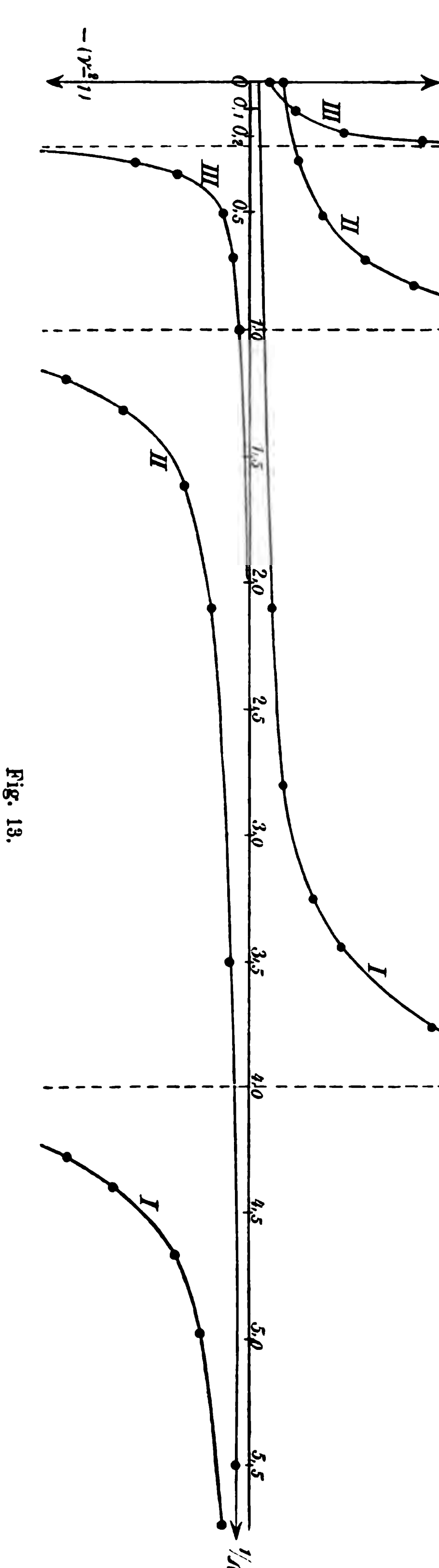


Fig. 13.

licher Ordinaten für jeden Abscissenpunkt würden wir die Curve $\nu^2 - 1 = f\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$ erhalten, die aber in der Figur nicht gezeichnet ist. Statt dessen giebt Fig. 14 die Dispersionscurve $\nu = f(\lambda)$ der idealen Substanz, wie sie sich aus der Curve $\nu^2 - 1 = f\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$ ableitet. Sie besteht aus vier getrennten Aesten. Zwischen zwei Absorptionsstreifen (z. B. zwischen 1.0 und 2.0 μ), oder mit anderen Worten, im Gebiete der „Durchsichtigkeit", hat sie einen Wendepunkt, und zeigt auf einer begrenzten Strecke, wie z. B. von 1.2—1.5 μ denjenigen Verlauf, wie man ihn in der That bei durchsichtigen Substanzen beobachtet. In der Umgebung jedes Absorptionsstreifens zeigt sich die Anomalie, und auf der violetten Seite jedes Streifens erkennen wir das Gebiet des imaginären Brechungsindex. Hinter dem Streifen kleinster Wellenlänge bei 0.5 μ strebt die Curve für $\lambda = 0$ dem Werthe 1 zu. Für $\lambda = \infty$ hat sie den Werth

$$\nu = \sqrt{1 + D_1 + D_2 + D_3}$$
$$= \sqrt{1 + \Sigma D} = \sqrt{4} = 2 .$$

wie man ohne weiteres sieht, wenn man

$$\nu^2 - 1 = \frac{D_1}{1 - \frac{\lambda_{m_1}^2}{\lambda^2}} + \frac{D_2}{1 - \frac{\lambda_{m_2}^2}{\lambda^2}} + \frac{D_3}{1 - \frac{\lambda_{m_3}^2}{\lambda^2}}$$

schreibt, und $\lambda = \infty$ setzt.

Wir hatten also recht mit unserer Vermuthung, dass ein durchsichtiger Körper sehr wohl Absorptionsgebiete mit anomaler Dispersion im Ultraroth und Ultraviolett haben könne, und dass somit die anomale Dispersion nur

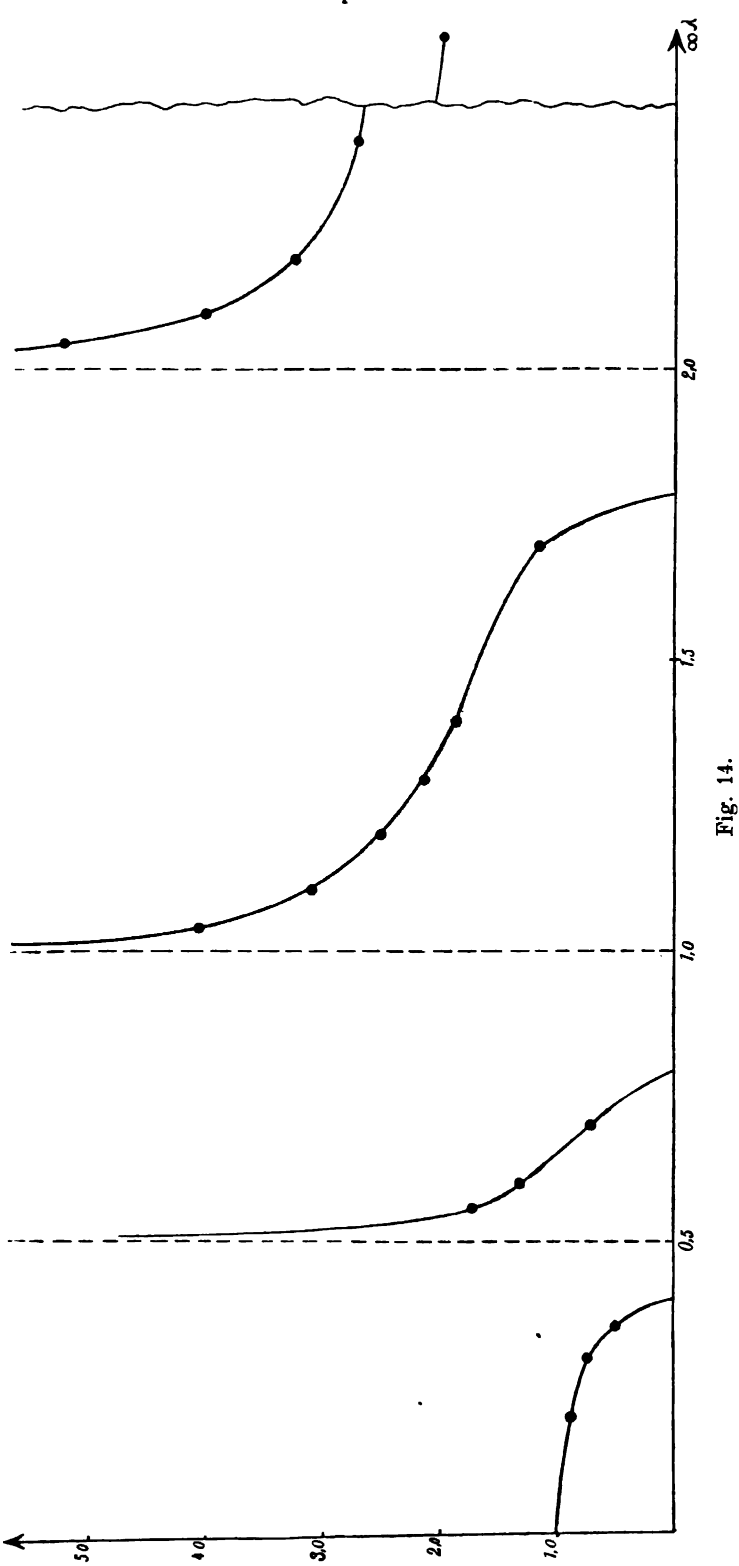


Fig. 14.

ein specieller Fall eines allgemeineren Gesetzes sei. Wir erkennen aus unserer Gleichung und Construction deutlich, dass alle diese zu beiden Seiten eines Durchsichtigkeitsgebietes befindlichen Absorptionen Einfluss auf den Gang der Dispersion haben müssen, und wollen diesen Einfluss nunmehr genauer studiren.

Wir leiten zu diesem Zweck aus (100) durch Reihenentwickelung eine bequeme Formel ab. Nehmen wir zunächst den einfachsten Fall, dass das Medium nur ein Absorptionsgebiet, und zwar weit im Ultraviolett, bei der sehr kleinen Wellenlänge λ_v besitze. Dann fällt das Summenzeichen weg, und wir können schreiben:

$$\nu^2 - 1 = \frac{D}{1 - \frac{\lambda_v^2}{\lambda^2}}. \tag{101}$$

λ_v sei klein gegen das λ desjenigen Spectralgebiets, das wir betrachten wollen. Dann können wir nach Potenzen von $\frac{\lambda_v}{\lambda}$ entwickeln

$$\nu^2 = 1 + D + D\frac{\lambda_v^2}{\lambda^2} + D\frac{\lambda_v^4}{\lambda^4} + \cdots \tag{102}$$

und die Reihe bald abbrechen, da die höheren Potenzen des kleinen Bruches $\frac{\lambda_v}{\lambda}$ vernachlässigt werden dürfen.

Bilden wir neue Constanten, so bekommen wir:

$$\nu^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \cdots$$

Das ist die Cauchy'sche Dispersionsformel (10), die in der That in einem beschränkten Spectralbezirk für viele durchsichtige Substanzen gilt. Sie basirt aber in unserer Theorie auf der Annahme, dass die betreffende Substanz nur einen Absorptionsstreifen im äussersten Ultraviolett habe. Das ist nun ganz sicher bei den weitaus meisten Körpern nicht der Fall. Man erhält darum noch genaueren Anschluss an die Erfahrung, wenn man annimmt, dass der Körper mehrere Absorptionsstreifen besitze. Wir sondern dann die im Ultraviolett liegenden Streifen (Index v und $\lambda_v < \lambda$), von den im Ultraroth liegenden (Index r und $\lambda_r > \lambda$), und schreiben die Formel nach einigen Umformungen

$$\nu^2 = 1 + \sum_v \frac{D_v}{1 - \frac{\lambda_v^2}{\lambda^2}} - \sum_r \frac{D_r \lambda^2}{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_r^2}}, \tag{103}$$

wo $D_r = \frac{D}{\lambda_r^2}$ ist.

Entwickeln wir wieder noch Potenzen der kleinen Brüche $\frac{\lambda_v}{\lambda}$ und $\frac{\lambda}{\lambda_r}$, so erhalten wir

$$\nu^2 = 1 + \sum_v D_v + \frac{\sum_v D_v \lambda_v^2}{\lambda^2} + \frac{\sum_v D_v \lambda_v^4}{\lambda^4} + \cdots -$$

$$- \lambda^2 \left[\sum_r D_r + \sum_r \frac{D_r}{\lambda_r^2} \lambda^2 + \cdots \right] \tag{104}$$

oder, mit neuen Constanten

$$\nu^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \cdots - e \lambda^2 - f \lambda^4 - \cdots \tag{105}$$

Bricht man die Reihe der positiven Potenzen mit dem ersten Glied, die der negativen Potenzen mit dem zweiten Glied ab, so bekommt man die Formel

$$\nu^2 = - e \lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}. \tag{106}$$

In diese Form lässt sich auch die Neumann-Ketteler'sche Formel (35)

$$\frac{1}{\nu^2} = E l^2 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4}$$

überführen. Man schreibt die Gleichung ($l^2 = \frac{\lambda^2}{\nu^2}$ setzen, mit ν^2 multipliciren, durch A dividiren):

$$\nu^2 = - \frac{E}{A} \lambda^2 + \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \frac{\nu^4}{\lambda^2} + \frac{C}{A} \frac{\nu^6}{\lambda^4}. \tag{107}$$

Nun ist in erster Annäherung (da A immer das hauptsächlichste Glied der Reihe ist):

$$\nu^2 = \frac{1}{A},$$

Damit wird (107)

$$\nu^2 = - \frac{E}{A} \lambda^2 + \frac{1}{A} + \frac{B}{A^3} \cdot \frac{1}{\lambda^2} + \frac{C}{A^4} \cdot \frac{1}{\lambda^4}.$$

Setzen wir dies wieder in (107) ein, und so fort, so bekommen wir schliesslich mit genügender Annäherung eine Reihe von der Form

$$\nu^2 = - e \lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \frac{d}{\lambda^6} + \cdots$$

Diese Reihe hat freilich den Nachtheil, etwas weniger convergent zu sein als die Ausgangsformel. Man braucht in Folge dessen in der Praxis manchmal ein Glied mit $\frac{d}{\lambda^6}$, wo in der Ausgangsformel ein Glied $\frac{C}{l^4}$ ausreicht.

Dies beweist aber nicht etwa eine Ueberlegenheit der Neumann-Ketteler's Formel zu Grunde liegenden physikalischen Vorstellungen über die Sellmeier'schen. Denn in Regionen des Spectrums kurz oberhalb eines ultravioletten Absorptionsstreifens, wo λ_v nicht mehr gegen λ vernachlässigt werden kann und darum die Reihenentwickelung überhaupt nicht mehr zulässig ist, sind beide Reihenformeln in praxi nicht zu gebrauchen. Hier giebt nur die strenge Formel (100) gute Resultate.

Formel (106) hat darum nur den Character einer Interpolationsformel. Ihr Gültigkeitsbereich ist der Raum zwischen zwei Absorptionsstreifen, aber nicht bis in allzugrosse Nähe derselben. Wenn wir also für einen sogenannten „durchsichtigen“ Körper Absorptionsstreifen im Ultraroth und Ultraviolett annehmen, so ist das ganze sichtbare Spectrum und, je nach Lage der Absorptionsstreifen, ein Theil des Ultraroth und Ultraviolett ein solches Gültigkeitsgebiet. In der That passt sich die Ketteler-Neumann'sche Formel und damit auch (106), wie wir bereits mehrfach erwähnt haben und später ausführlich zeigen werden, den Thatsachen vortrefflich an. Ihr gegenüber hat aber Form (100) den grossen Vorzug, dass ihre Constanten sich physikalisch sowohl deuten, als auch auf Richtigkeit prüfen lassen, und schon dieser Grund müsste genügen, sie der Ketteler-Neumann'schen Form vorzuziehen.

Es kommt aber noch ein wichtiger Umstand hinzu. Wie wir gesehen haben, enthält die Ketteler-Neumann'sche Form nur ein Glied El^2, nicht auch Glieder mit höheren, geraden Potenzen von l^2.

Wohl aber ergeben sich solche Glieder aus der Sellmeier'schen, und aus allen späteren auf ähnlichen Annahmen aufgebauten Theorieen. Aus der Form der Ableitung geht hervor, dass diese Glieder mit geraden Potenzen den Einfluss der ultrarothen Absorptionsstreifen darstellen. Je näher man an einen ultrarothen Streifen, von kürzeren zu längeren Wellenlängen fortschreitend herankommt, um so grösser wird sein Einfluss und man muss ausser $-e\lambda^2$ auch noch ein Glied $-f\lambda^4$ oder gar noch höhere Glieder hinzunehmen, um die Dispersionscurve richtig darzustellen. Diese Voraussage der Sellmeier'schen Theorie erweist sich nun in der That als richtig, und da die älteren Theorieen solche Glieder überhaupt nicht ergeben, ist damit die Ueberlegenheit der Sellmeier'schen Formel überzeugend nachgewiesen.

Unsere Betrachtungen gewinnen an Anschaulichkeit, wenn wir sie an Hand der Fig. 12 wiederholen: Hier ist das Gebiet 2,5 bis 3,5 (ca. 0,700 bis 0,600 μ) ein Gebiet der Durchsichtigkeit. Wir wollen nun die nach dem Ultraroth zu liegenden Hyperbeln als „ultrarothe“ (in unserm Falle zwei, II und III), die nach Ultraviolett zu liegenden als „ultraviolette“ Hyperbeln (in unserem Falle eine, I) bezeichnen. Ihr Einfluss im Gebiete der Durchsichtigkeit ergiebt sich, wenn wir ihren Verlauf in diesem Gebiete studiren. Wir sehen, wie die ultrarothen Hyperbeln ihre Aeste unterhalb der Abscissenachse, die ultravioletten oberhalb der Abscissenachse ins sichtbare Gebiet hinein erstrecken. Erstere suchen die Gesammtcurve zu erniedrigen, letztere suchen sie zu erhöhen. In unserm Beispiel ist der Einfluss von III verschwindend klein, der von II nahezu constant (Ast nahezu parallel der Abscissenachse), der von I überwiegt. Daraus resultirt eine Form der Dispersionscurve, wie wir sie in der That bei allen durchsichtigen Substanzen beobachten: sie ist convex nach unten, ihr Wendepunkt liegt im Ultraroth, sie steigt gegen das Ultraviolett stark an. Mit

anderen Worten, wir können in der Sellmeier'schen Formel den Einfluss der ultrarothen Absorptionen in einem constanten Gliede zusammen fassen, und erhalten so eine dreiconstantige Formel

$$\nu^2 - 1 = a' + \sum \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2},$$

und daraus durch Reihenentwickelung und Zusammenfassen von $1 + a'$ zu a die Cauchy'sche Formel

$$\nu^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}.$$

Für manche Substanzen gilt dies aber nicht, die Aeste der ultrarothen Hyperbeln sind im sichtbaren Gebiet noch nicht nahezu parallel der Abscissenachse, d. h. der Einfluss dieser ultrarothen Absorptionen variirt mit λ. Die Aufgabe muss dann mit Reihenentwickelung behandelt werden, und führt zu Gliedern $-e\lambda^2$ etc. Gehen wir endlich sehr nahe an einen ultrarothen Streifen heran, so kann der umgekehrte Fall eintreten: die Aeste der ultravioletten Hyperbeln sind in dem betreffenden Gebiet nahezu parallel der Abscissenachse, ihr Einfluss ist also constant a''', und dies führt zu einer Formel ($1 + a''' = a''$ gesetzt):

$$\nu^2 = a'' - e\lambda^2,$$

die identisch ist mit der O'Brien'schen Formel (19).

Wir kommen auf diese Dinge in § 247 ff. zurück.

Kurze Ableitung der Sellmeier'schen Dispersionsformel.

144. Wir vereinfachen die analytische Behandlung, indem wir dem Vorgange von Helmholtz folgend (vergl. hierzu die Betrachtungen auf pag. 317) Aether und Materie als zwei sich durchdringende continuirliche Medien auffassen, die sich gegen einander zu verschieben vermögen. Wir nehmen ferner an, dass der Gleichgewichtsort x_0 des Körpertheilchens im Aether unverrückbar befestigt sei, so dass also $x_0 = \xi$ und $\mathfrak{A} = A_0$ ist. Das Körpertheilchen werde vermöge einer Wechselwirkungskraft zwischen Aether- und Körpertheilchen nach seinem Gleichgewichtsort hingezogen. Diese Kraft sei proportional der Entfernung aus der Gleichgewichtslage. Beziehen wir alle Kräfte auf die Volumeinheit, sei m die Körpermasse pro Volumeinheit (die Dichte), so lautet die Bewegungsgleichung des Körpertheilchens:

$$m\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -h' m (x - \xi), \quad \text{wo } h' = \frac{4\pi^2}{\tau_m^2}. \tag{109b}$$

Hier ist der Ausdruck auf der rechten Seite die Kraft F in § 130, in der zugleich die Kraft hx enthalten ist.

Nach dem Reactionsprincip wirkt dieselbe Kraft mit dem umgekehrten Zeichen auf den Aether (im Gleichgewichtsort angreifend). Ist μ die Dichte des Aethers, so können wir demzufolge als Bewegungsgleichung für den Aether setzen:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + h' m (x - \xi). \tag{109a}$$

Das Reibungsglied F fehlt also bei Sellmeier.

Wir integriren mittelst der Ausdrücke

$$x = A \cdot e^{2\pi i \left(\frac{t}{\tau} - \nu \frac{z}{\lambda}\right)},$$

$$\xi = \mathfrak{A} \cdot e^{2\pi i \left(\frac{t}{\tau} - \nu \frac{z}{\lambda}\right)},$$

und erhalten, nach Einsetzen der hieraus gebildeten Differentialquotienten in (109a) und (109b), zwei Bedingungsgleichungen, aus denen sich ergiebt:

$$\frac{A}{\mathfrak{A}} = \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} \tag{110}$$

$$\nu^2 - 1 = \frac{m}{\mu} \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}, \tag{111}$$

also dieselbe Dispersionsformel wie bei Sellmeier ($\mathfrak{A} = A_0$).

Nehmen wir an, dass in dem Körper verschiedene Gattungen von Körpertheilchen, mit verschiedenen ihnen eigenthümlichen Schwingungsdauern τ_{m_1} τ_{m_2} etc. vorhanden sind, so setzen wir für jede Gattung eine besondere Schwingungsgleichung an (die Indices 1, 2 etc. bezeichnen die den verschiedenen Körpertheilchen angehörigen Verschiebungen und Constanten):

$$m_1 \frac{\partial^2 x_1}{\partial t^2} = - h'_1 m_1 (x_1 - \xi); \tag{112b}$$

$$m_2 \frac{\partial^2 x_2}{\partial t^2} = - h'_2 m_2 (x_2 - \xi); \text{ etc.}$$

Ferner gilt für den Aether die Gleichung:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + h'_1 m_1 (x_1 - \xi) + h'_2 m_2 (x_2 - \xi) + \cdots \tag{112a}$$

Die Auflösung durch die Ausdrücke:

$$\xi = \mathfrak{A} \cdot e^{2\pi i \left(\frac{t}{\tau} - \nu \frac{z}{\lambda}\right)};$$

$$x_1 = A_1 \cdot e^{2\pi i \left(\frac{t}{\tau} - \nu \frac{z}{\lambda}\right)};$$

$$x_2 = A_2 \cdot e^{2\pi i \left(\frac{t}{\tau} - \nu \frac{z}{\lambda}\right)}; \text{ etc.}$$

führt dann zur Dispersionsformel (100):[1])

$$\nu^2 - 1 = \sum \frac{D_m \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m}. \tag{113}$$

---

1) Wir wollen an dieser Stelle bemerken, dass Boussinesq (Sur la dispersion anomale, en corrélation avec le pouvoir absorbant des corps pour les radiations d'une période déterminée. C.R.

Theorie von Helmholtz.

145. Helmholtz[1]) hat die Sellmeier'sche Theorie ganz erheblich verbessert, indem er einerseits dem Vorgang der Absorption eine analytische Fassung gab, und andrerseits von vereinfachenden Voraussetzungen ausging, um die mathematische Behandlung des Problems einfacher und eleganter zu gestalten. Sellmeier hatte sich diese ungemein erschwert, indem er die Aether- und Körpertheilchen als Massenpunkte betrachtete, die durch Kräfte auf einander wirken. Statt dessen nimmt Helmholtz an, dass die ponderablen Theilchen dicht genug liegen, um alle Theile der zwischen ihnen liegenden Aethermassen in merklich gleichmässiger Weise zu afficiren, so dass man sich Aether und Materie als zwei sich gegenseitig durchdringende continuirliche Medien vorstellen kann, die sich gegen einander zu verschieben vermögen. Diese Annahme ist erlaubt, wenn die Entfernungen der ponderablen Theile von einander verschwindend klein sind gegen die Wellenlängen des Lichtes. Man kann bei dieser Annahme die Kräfte auf die Volumeinheit beziehen. Ferner wird zunächst nur eine Art ponderabler Theilchen angenommen, die gewisser Eigenschwingungen von für alle gleicher Periode fähig sind.

Wenn nun eine Lichtwelle in den Körper eindringt, so werden die Körpertheilchen durch die Aetherschwingungen in Mitleidenschaft gezogen. Die Kraft, mit der Aether und Materie auf einander einwirken, setzen wir proportional der relativen Verschiebung des Aethers gegen die benachbarten Körpertheilchen, also gleich

$$\beta^2 (x - \xi),$$

wo β^2 eine Contante ist. Diese Kraft (das F in § 130) müssen wir auf der rechten Seite der Schwingungsgleichung im reinen Aether addiren. So erhalten wir die Bewegungsgleichung für den Aether innerhalb des Körpers, d. h. die erste Hauptgleichung:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + \beta^2 (x - \xi). \tag{114a}$$

Als zweite Hauptgleichung stellen wie die Bewegungsgleichung für die schwingenden Körpertheilchen auf. Wenn ihre Masse pro Volumeinheit mit m,

---

134. p. 1389—1394. 1902) im Jahre 1902, freilich ohne irgend eine der im Zwischenraum zwischen 1872—1902 liegenden Arbeiten, und insbesondere ohne Sellmeier zu erwähnen, auf Grund ganz ähnlicher Vorstellungen zu einer ähnlichen Formel gelangt. Der einzige Unterschied ist der, dass er die Kraft der Wechselwirkung proportional den relativen Beschleunigungen setzt. Auf diese Möglichkeit hat bereits Ketteler (vergl. § 157) hingewiesen. Die resultirende Dispersionsformel lautet:

$$\nu^2 = a + \frac{D' \lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

wo also im Zähler statt des λ^2 ein λ_m^2 steht. a und D' sind Constanten.

1) H. v. Helmholtz, Zur Theorie der anomalen Dispersion. Pogg. Ann. **154**. p. 582—596. 1875.

ihre Verschiebung mit x bezeichnet wird, so können wir die Kraft pro Volumeinheit, welche auf sie wirkt, ausdrücken durch die Beschleunigung, also durch

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2}.$$

Andrerseits setzt sich diese Kraft folgendermaassen zusammen:

1. Aus der Kraft, die der Aether auf die ponderablen Atome ausübt. Sie ist entgegengesetzt gleich der oben in die Aethergleichung eingeführten, also

$$-\beta^2 (x - \xi) .$$

2. Aus der Kraft, mit der das schwingende Körpertheilchen in seine Gleichgewichtslage zurückgezogen wird. „Zur Vereinfachung der Rechnung mag die der Wirklichkeit wohl nicht ganz entsprechende, mechanisch aber unanstössige Annahme gemacht werden, dass schwere centrale Massen der Molekeln festliegen, und die beweglichen Theile derselben gegen diese und gegen den Aether eine bestimmte Gleichgewichtslage zu bewahren streben.“ Bei der Verschiebung dieser beweglichen Theile um x setzen wir die Kraft, welche sie in die Ruhelage zurückführt, gleich (a^2 eine Constante):

$$- a^2 x .$$

3. „Wenn Absorption stattfindet, muss lebendige Kraft der Wellenbewegung in innere, unregelmässige Bewegung der Molekeln, d. h. in Wärme übergeführt werden, durch einen der Reibung im Resultat ähnlichen Vorgang.“ Wir nehmen also noch eine der Reibung ähnliche Kraft an zwischen dem beweglichen und dem festliegenden Theil der Atome jedes Molekels, und setzen diese gleich (γ^2 eine Constante):

$$- \gamma^2 \frac{\partial x}{\partial t},$$

d. h. also proportional der Geschwindigkeit.

Die Bewegungsgleichung für das schwingende Körpertheilchen wird somit:

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - a^2 x - \beta^2 (x - \xi) - \gamma^2 \frac{\partial x}{\partial t}, \tag{114 b}$$

und dies ist die zweite Hauptgleichung.

146. Als Integrale der Hauptgleichungen (114 a und b) nehmen wir die complexen Formen (vgl. § 133):

$$\xi = \mathfrak{A} \cdot e^{2\pi i \left(\frac{t}{\tau} - \mathfrak{n} \frac{z}{\lambda} \right)}; \quad x = A \cdot e^{2\pi i \left(\frac{t}{\tau} - \mathfrak{n} \frac{z}{\lambda} \right)},$$

und schreiben diese durch Einführung der Absorptionsconstanten k und der Schwingungszahl n mittelst (64) und

---

1) m braucht nicht identisch zu sein mit der Dichte des untersuchten Gesammtmediums; es kann wesentlich kleiner sein, wenn wir annehmen, dass nur ein Bruchtheil der Körper- oder Atommasse schwingt. Das Verhältniss $\frac{m}{\mu}$ kann darum einen endlichen Werth besitzen. Vgl. pag. 290.)

$$k = \frac{2\pi\varkappa}{\lambda};\ n = \frac{2\pi}{\tau}, \tag{115a}$$

sowie mit der Abkürzung

$$k + \frac{in}{c} = f \tag{115b}$$

in der von Helmholtz benutzten Form[1])

$$\xi = \mathfrak{A} \cdot e^{fz - int};\ x = A \cdot e^{fz - int}.$$

Setzen wir nun in (114a und b) ein, so bekommen wir:

$$\begin{aligned}(-\mu n^2 - \mathrm{e} f^2 + \beta^2)\,\mathfrak{A} &= \beta^2 A,\\ (-m n^2 + a^2 + \beta^2 - \gamma^2 i n)\,A &= \beta^2 \mathfrak{A}.\end{aligned} \tag{116}$$

Multipliciren wir diese Gleichungen mit einander, und lassen den Factor $A\,\mathfrak{A}$ weg, so bekommen wir:

$$-\frac{f^2}{n^2} = \frac{\mu}{\mathrm{e}} - \frac{\beta^2}{\mathrm{e}\, n^2}\left[1 + \frac{\beta^2}{m n^2 - a^2 - \beta^2 + \gamma^2 i n}\right]. \tag{117}$$

Führen wir wieder (115b) ein, und trennen das Reelle vom Imaginären, so zerfällt (117) in folgende Bedingungsgleichungen (Helmholtz'sche Originalform):

$$\frac{1}{c^2} - \frac{k^2}{n^2} = \frac{\mu}{\mathrm{e}} - \frac{\beta^2}{\mathrm{e}\, n^2} - \frac{\beta^4}{\mathrm{e}\, n^2} \cdot \frac{m n^2 - a^2 - \beta^2}{(m n^2 - a^2 - \beta^2)^2 + \gamma^4 n^2} = F. \tag{118a}$$

$$\frac{2k}{cn} = \frac{-\beta^4 \gamma^2}{\mathrm{e}\, n} \cdot \frac{1}{(m n^2 - a^2 - \beta^2)^2 + \gamma^4 n^2} = G. \tag{118b}$$

Diese Gleichungen sind die gesuchten Dispersionsformeln. Sie geben uns die Absorptionscoefficienten k und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c (innerhalb des Mediums) als Functionen der Schwingungszahl n und damit der Wellenlänge. Explicite erhält man die Ausdrücke:

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{2}\sqrt{F^2 + G^2} + \frac{1}{2} F \tag{118c}$$

$$\frac{k^2}{n^2} = \frac{1}{2}\sqrt{F^2 + G^2} - \frac{1}{2} F. \tag{118d}$$

Multiplicirt man (118c) beiderseits mit c_o^2, und führt (115a) in (118d) ein, so erhält man übersichtlicher:

$$\nu^2 = c_o^2\left[\frac{1}{2}\sqrt{F^2 + G^2} + \frac{1}{2} F\right] \tag{118e}$$

$$\varkappa^2 = c_o^2\left[\frac{1}{2}\sqrt{F^2 + G^2} - \frac{1}{2} F\right]. \tag{118f}$$

147. Wir wollen nun an der Hand der Gleichungen (118a, 118b) den Gang der Dispersion und Absorption discutiren. Betrachten wir zunächst

1) Wir wollen der mathematischen Behandlung der Originalabhandlung folgen.

(118b), und damit den Gang der Absorption, ausgedrückt (nach Streichung des n auf beiden Seiten), durch $\frac{k}{c}$. In $\frac{k}{c}$ stellt nur die Absorptionsconstante k die Absorption dar; $\frac{1}{c}$, die reciproke Lichtgeschwindigkeit, ist proportional dem Brechungsindex ν. Betrachten wir nun verschiedene Wellenlängen innerhalb desselben Absorptionsstreifens, oder verschiedene Concentrationen derselben Farbstofflösungen, so wird $\frac{1}{c}$ nicht constant sein, sondern je nach der Grösse der Absorption und damit der anomalen Dispersion stark mit der Wellenlänge bezw. der Concentration variiren. Für unsere Betrachtungen müssen wir aber $\frac{1}{c}$ als constant annehmen, und dies erreichen wir dadurch, dass wir diese Betrachtungen zunächst auf schwach absorbirende Körper, z. B. schwach concentrirte Farbstofflösungen beschränken. Dann darf man $\frac{1}{c}$ neben dem immer sehr stark variirenden k als practisch constant betrachten.

Wir setzen nun

$$m\, n_\mu^2 = \alpha^2 + \beta^2 - \frac{\gamma^4}{2\,m}, \tag{119}$$

$$\mathfrak{p}^2 = \frac{\gamma^4}{4\,m^2}. \tag{120}$$

wo n_μ^2 und $\mathfrak{p}^2$ neue Constanten sind.

Dann lässt sich (118b) auf die Form bringen

$$\frac{k}{c} = \frac{1}{2}\, n\, G = \frac{-\beta^4 \gamma^2}{2\,e\,m^2} \cdot \frac{1}{(n^2 - n_\mu^2)^2 + 4\,(n_\mu^2 + \mathfrak{p}^2)\mathfrak{p}^2}. \tag{118g}$$

Daraus ersehen wir, dass die Grösse $\frac{k}{c}$, d. h. die Absorption, ein Maximum $\frac{k_\mu}{c_\mu}$ erreicht, wenn die Schwingungszahl n den Werth n_μ bekommt, also

$$\frac{k_\mu}{c_\mu} = -\frac{\beta^4}{2\,e\,\gamma^2} \cdot \frac{1}{(n_\mu^2 + \mathfrak{p}^2)}. \tag{118h}$$

n_μ bezeichnet also das Maximum der Absorption.

Wir sehen ferner, dass die Curve $\frac{k}{c}$, bezogen auf n^2 als Abscissen, einen zu n_μ^2 symmetrischen Berg darstellt. Die Absorptionscurve ist also nur in Bezug auf n^2, und damit in Bezug auf λ^2 symmetrisch. Bezogen auf λ als Abscissen (dies ist die allgemein übliche Darstellung), fällt die Absorptionscurve nach Blau steiler ab als nach Roth.

Wir sehen ferner aus (118d), dass die Absorption im Maximum um so grösser ist, je grösser β^2, die den Aether mit den Körpertheilchen verbindende Kraft, im Verhältniss zu γ^2, d. h. der Reibungskraft ist.

Aus (115a) folgt, dass

$$\tau_\mu = \frac{2\pi}{n_\mu} \tag{121}$$

die Schwingungsdauer für das Maximum der Absorption ist. τ_μ ist von der Eigenschwingungsdauer τ_m der Molecüle etwas verschieden. Unter dieser versteht man diejenige Schwingungsdauer, die die Molecüle haben würden, wenn sie sich ohne Reibung ($\gamma = 0$), und bei ruhendem Aether ($\xi = 0$) bewegen würden. Sie ergiebt sich aus (114b) ohne weiteres zu

$$\tau_m = \sqrt{\frac{4\pi^2 m}{a^2 + \beta^2}}. \tag{121a}$$

Dagegen ist die Schwingungsdauer des Maximums der Absorption nach (121) und (119)

$$\tau_\mu = \sqrt{\frac{4\pi^2 m}{a^2 + \beta^2 - \frac{\gamma^4}{2m}}}. \tag{121b}$$

Der Unterschied ist aber geringfügig und in praxi meistens zu vernachlässigen, da γ immer sehr klein ist.

Bringen wir (118g) auf die Form

$$\frac{c}{k} = \frac{c_\mu}{k_\mu}\left(1 + \frac{(n^2 - n_\mu^2)^2}{4\mathfrak{p}^2(n^2 + \mathfrak{p}^2)}\right),$$

so ersehen wir daraus Folgendes: $\frac{k}{c}$, d. h. die Absorption für irgend eine Farbe, ist um so grösser im Verhältniss zu $\frac{k_\mu}{c_\mu}$, je grösser $\mathfrak{p}^2 = \frac{\gamma^4}{4m^2}$ ist.

Das heisst: Grosse Werthe des Reibungscoefficienten γ^2 und kleine der mitschwingenden Massen m geben breite Absorptionsstreifen, umgekehrt kleine von γ^2 und grosse von m geben schmale Absorptionsstreifen.

Die vorstehende für schwache Absorption gültige Betrachtung hat uns die Lage des Absorptionsstreifens und einige Gesetze kennen gelehrt. Den Verlauf der Absorption und der Brechung lernt man am besten aus folgender Construction kennen, die auch für starke Absorption gültig ist.

Wir setzen

$$\frac{m n^2 - a^2 - \beta^2}{\gamma^2 n} = tg\,\omega, \tag{122}$$

wobei ω von $-\frac{\pi}{2}$ bis $+\frac{\pi}{2}$ gehen wird, wenn n von 0 bis ∞ geht, d. h. wenn wir das ganze Spectrum von unendlich langen bis zu unendlich kleinen Wellen durchlaufen.

Man mache nun (Fig. 15) für ein bestimmtes n

$$AB = \frac{\mu}{e} - \frac{\beta^2}{e n^2}, \tag{123}$$

errichte in B das Loth

$$B\,D = \frac{\beta^4}{\mathfrak{e}\,\gamma^2\,n^3}\,, \tag{124}$$

und construire einen Kreis, dessen Durchmesser $B\,D$ ist. Man mache den Winkel $D\,B\,E = \omega$ (Construction dazu weiter unten). Dann fälle man das Loth $E\,H$ auf $A\,B$.

Nun ist offenbar

$$B\,H = B\,E \cdot \sin\omega = B\,D \cos\omega \cdot \sin\omega\,,$$

$$\sin\omega\cos\omega = \frac{tg\,\omega}{tg^2\omega + 1} = \frac{m\,n^2 - a^2 - \beta^2}{(m\,n^2 - a^2 - \beta^2)^2 + \gamma^4 n^2} \cdot \gamma^2 n\,.$$

Also ist nach (118a)

$$F = A\,B + B\,H = A\,H. \tag{125}$$

Ferner ist:

$$E\,H = B\,H \cdot ctg\,\omega\,,$$

also nach (118b)

$$G = E\,H. \tag{126}$$

Dann folgt aus (118c und d):

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{2}(A\,E + A\,H)\,, \tag{127a}$$

$$\frac{k^2}{n^2} = \frac{1}{2}(A\,E - A\,H)\,. \tag{127b}$$

(127a) wird uns den Gang der Brechung, (127b) den der Absorption versinnlichen. Wenn nämlich n von 0 bis ∞, und damit ω von $-\frac{\pi}{2}$ bis $+\frac{\pi}{2}$ sich ändert, d. h. wenn wir das Spectrum durchwandern, so durchwandert der Punkt E den ganzen Kreis. Dabei müssen wir aber dafür sorgen, dass die Strecken AB und BD, die dabei als constant angenommen worden sind, die aber in Wirklichkeit (vgl. (123), (124)) von n abhängen, auch wirklich als constant betrachtet werden dürfen bei variirendem n. Dies erreichen wir dadurch, dass wir den Absorptionsstreifen als sehr schmal voraussetzen, und unsere Betrachtungen nur auf die Punkte der unmittelbaren Nachbarschaft des Streifens ausdehnen. Dann ändert sich n nur unmerklich wenig, wenn wir von der einen Seite des Streifens durch ihn hin-

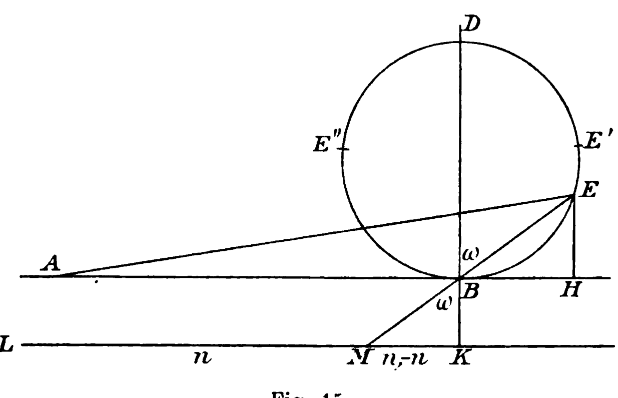


Fig. 15.

durch zur andern Seite wandern. Wir können dann für AB und BD das n als constant annehmen und dafür den Wert n_1 setzen, bestimmt durch

$$n_1 = \frac{\alpha^2 + \beta^2}{m}. \qquad (128)$$

Dieser Werth liegt offenbar dem durch (121) bestimmten Maximum der Absorption sehr nahe.

Nun sehen wir leicht Folgendes: wenn E mit wachsendem n den Kreis durchläuft, so hat $AE - AH$, und damit nach (127b) die Absorption, ein Maximum nahe bei D.

Die Brechung, characterisirt nach (127a) durch $AE + AH$, hat ein Maximum ungefähr bei E', ein Minimum ungefähr bei E'', d. h. sie erreicht vor dem Maximum der Absorption auf der „rothen" Seite des Absorptionsstreifens einen höchsten, auf der „violetten" Seite einen kleinsten Werth, und **verläuft stetig innerhalb des Absorptionsstreifens.**

Den zu einem bestimmten n gehörigen Werth von ω finden wir folgendermaassen:

Wir setzen, indem wir wieder nach (128) n_1 einführen, angenähert:

$$tg\,\omega = \frac{m(n^2 - n_1^2)}{\gamma^2 n} = \frac{m \cdot 2n(n - n_1)}{\gamma^2 n} = \frac{2m(n - n_1)}{\gamma^2}. \qquad (129)$$

Wir machen nun in der Figur:

$$BK = \frac{\gamma^2}{2m},$$

ziehen durch K die Parallele LK mit AB, machen $LK = n_1$, und tragen die Werthe des n von L anfangend auf LK ab. Es sei z. B. $LM = n$, so ist nach (129) angenähert der Winkel $MBK = \omega$, und E wird gefunden, indem man MB bis zum Schnitt mit dem Kreise verlängert.

Man sieht leicht, dass je kleiner BK, d. h. je schmaler der Absorptionsstreifen ist, um so kleinere Veränderungen von n genügen, um den Punkt E gleiche Bogen des Kreises durchlaufen zu lassen, was eben schmalen Absorptionsstreifen entspricht. Ferner hängt die Stärke der Absorption von dem Durchmesser BD ab.

148. Von besonderem Interesse ist die Frage nach den Werthen der Brechung und der Absorption sowohl für unendlich lange, ultrarothe ($n = o$), für unendlich kurze, ultraviolette ($n = \infty$) Wellen, also zu beiden Seiten weit vom Absorptionsstreifen entfernt.

Für sehr grosse n wird annähernd, nach (118a) und (118b),

$$F = \frac{\mu}{e} - \frac{\beta^2}{e\,n^2}; \quad G = -\frac{\beta^4 \gamma^2}{e\,m^2} \cdot \frac{1}{n^5}. \qquad (118e)$$

Also G verschwindend klein gegen F.

Nun kann man (118e) und (118f) in die Reihen entwickeln:

$$\frac{\nu^2}{c_o^2} = F + \frac{F}{2}\left(\frac{1}{2}\,\frac{G^2}{F^2} - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{4}\cdot\frac{G^4}{F^4}\cdots\cdot\right)$$

$$\frac{\varkappa^2}{c_o^2} = \frac{\nu^2}{c_o^2} - F = \frac{G^2}{4\,F} - \frac{G^4}{16\,F^3}\cdots$$

Also unter Vernachlässigung der kleineren Glieder:

$$\frac{\nu^2}{c_o^2} = F;\ \frac{\varkappa}{c_o} = \frac{G}{2\sqrt{F}}\,.$$

Durch Vergleich mit (118e) folgt:

$$\frac{\nu^2}{c_o^2} = \frac{\mu}{\mathfrak{e}} - \frac{\beta^2}{\mathfrak{e}\,n^2};\quad \frac{\varkappa}{c_o} = -\frac{\beta^4\,\gamma^2}{2\sqrt{\mathfrak{e}}\cdot\sqrt{\mu}\cdot m^2}\cdot\frac{1}{n^5}\,.$$

Für unendlich kleine Wellen wird also

$$\varkappa_o = o$$

und (130)

$$\nu_o^2 = c_o^2\,\frac{\mu}{\mathfrak{e}}\,.$$

Wäre die Dichtigkeit und Elasticität des Aethers innerhalb des Mediums dieselbe, wie im freien Aether, und damit $\frac{\mu}{\mathfrak{e}} = \frac{1}{c_o^2}$, so wäre

$$\nu_o = 1.$$

Für kleine n, d. h. für ultrarothe Wellen, werden die Gleichungen (118a, 118b):

$$F = -\frac{\beta^2\,a^2}{\mathfrak{e}\,(a^2+\beta^2)}\cdot\frac{1}{n^2};\quad G = -\frac{\beta^4\,\gamma^2}{\mathfrak{e}(a^2+\beta^2)^2}\cdot\frac{1}{n},$$

also wiederum G verschwindend klein gegen F. Mittelst der Reihen ergiebt sich für unendlich lange Wellen

$$\frac{\varkappa}{c_o} = -\frac{\beta\,a}{\mathfrak{e}\,(a^2+\beta^2)};\quad \frac{\nu}{c_o} = \frac{\beta^3\,\gamma^2}{2\sqrt{\mathfrak{e}}\cdot a\,(a^2+\beta^2)^{\frac{3}{2}}}\,.$$

Man kann aus diesen Gleichungen nur dann Schlüsse ziehen, wenn man bestimmte Annahmen über die Constanten macht. Helmholtz erwähnt nur, das für $a = o$

$$\varkappa_\infty = o;\quad \nu_\infty = \infty\,. \tag{131}$$

Sonst werden beide Grössen endlich sein.

Fassen wir alles zusammen, so können wir uns den Gang der Dispersion und Extinction durch Fig. 16 veranschaulichen.

Die Dispersionscurve steigt vom Roth gegen den Absorptionsstreifen stark an, geht innerhalb des Streifens stetig von grossen zu kleinen Werthen über, um hinter dem Streifen nach Seite der kürzeren Wellen wieder anzusteigen, und (unter der oben erwähnten besonderen Voraussetzung) für unend-

lich kleine Wellen dem Werthe 1 zuzustreben. Hinter dem Streifen können also Werthe kleiner als 1 vorkommen, d. h. Geschwindigkeiten grösser als im freien Aether. Für unendlich lange Wellen ist ν nur bei bestimmten Annahmen über die Constanten endlich.

Die Absorptionscurve hat die Gestalt eines Berges, dessen Gipfel zwischen den Werthen grösster und kleinster Brechung liegt. Er ist um so schmäler, je grösser m, und je kleiner γ^2 ist, und um so höher, je grösser β^2 und γ^2 ist.

149. Wir müssen nun noch den allgemeinsten Fall betrachten, dass nämlich das Medium nicht nur eine, sondern mehrere Gattungen schwingungsfähiger Molecüle, d. h. also mehrere Absorptionsstreifen enthält. Dann schreiben wir die erste Hauptgleichung folgendermaassen:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + \sum \left\{ \beta_a^2 (x_a - \xi) \right\} \tag{132 a}$$

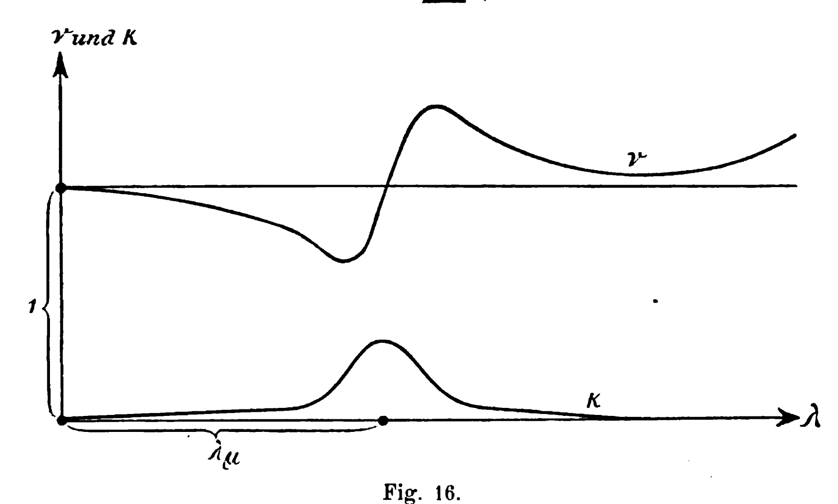


Fig. 16.

wo der Index a sich auf die verschiedenen Gattungen schwingender Molecüle bezieht, zu deren jeder eine besondere Constante β_a gehört. Die Summe wird über sämmtliche Absorptionsstreifen erstreckt.

Ebenso besteht für jede Molecülgattung eine besondere zweite Hauptgleichung, wie z. B.

$$m_a \cdot \frac{\partial^2 x_a}{\partial t^2} = - \beta_a^2 (\xi - x_a) - a_a^2 x_a - \gamma_a^2 \cdot \frac{\partial x_a}{\partial t}. \tag{132 b}$$

Für ebene Wellen nehmen wir dann wieder Integrale von der Form der Gleichung (61) an, und können auf dieselbe Weise wie oben die Absorption k und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c durch directe Auflösung der Gleichungen bestimmen. Natürlich ist der Gang ihrer Werthe bei wachsendem n beträchtlich complicirter als in dem betrachteten einfachen Falle. Doch bleibt die Form der Curve im Bereich eines jeden Absorptionsstreifens, sowie ihr Verlauf an den äussersten Grenzen des Spectrums derselbe.

150. Mit Wüllner[1]) können wir die Helmholtz'schen Dispersionsformeln (118 a) und (118 b) auf eine übersichtlichere Form bringen, die wir zur besseren Vergleichung mit späteren Formeln ableiten.

Wir nehmen an, das Verhältniss $\frac{e}{\mu}$ sei innerhalb des Aethers im Körper dasselbe, wie im freien Aether, also

$$\frac{e}{\mu} = c_o^2 .$$

Wir führen ferner vermittelst (121 a) und

$$c_o \tau_m = \lambda_m$$

die Wellenlänge λ_m der Eigenschwingung der Molecüle (ungefähre Wellenlänge des Maximums der Absorption) ein, ferner den Extinctionsindex $\varkappa$ mittelst (115 a), den Brechungsindex ν, und statt n die Wellenlänge λ.

Endlich setzen wir

$$\frac{\gamma^4 \lambda_m^2}{4\pi^2 m} = g^2; \quad \frac{\beta^2}{4\pi^2 e} = P; \quad \frac{\beta^4 \lambda_m^2}{e\,(2\pi)^4 c_o^2\, m} = Q.$$

Dann schreiben sich die Dispersionsgleichungen

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = -P\lambda^2 + Q \frac{\lambda^4(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \tag{133 a}$$

$$2\nu\varkappa = Q \frac{g\lambda^5}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} . \tag{133 b}$$

Nehmen wir mehrere Molecülgattungen an, so tritt vor jedes Glied rechts ein Summenzeichen.

Diese Form wollen wir benutzen, um den Verlauf der Dispersionscurve m durchsichtigen Theile des Spectrums zu discutiren. Hier ist die Absorption verschwindend klein, also $\varkappa = o$, und (133 b) verschwindet damit.

In (133 a) fällt auch noch das Glied $g^2 \lambda^2$ weg. Denn das mit der Reibungsconstanten γ^2 zusammenhängende g ist erfahrungsgemäss eine sehr kleine Zahl, also nur von Einfluss, wenn $(\lambda^2 - \lambda_m^2)$ ebenfalls eine sehr kleine Zahl ist, und das ist nur innerhalb des Absorptionsstreifens (λ sehr nahe gleich λ_m) der Fall. In allen anderen Theilen des Spectrums kann $g^2 \lambda^2$ gegen $(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2$ vernachlässigt werden. Dann wird (133 a):

$$\nu^2 - 1 = -P\lambda^2 + Q\frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2} . \tag{133 c}$$

Durch Reihenentwickelung erhalten wir daraus wie bei Sellmeier:

$$\nu^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \cdots - e\lambda^2 - f\lambda^4 - \cdots$$

---

1) A. Wüllner, Zur Dispersion farblos durchsichtiger Medien. Wied. Ann. **17.** p. 580—587 (1882).

Die Form (133 c) gilt nur für Medien mit einem Absorptionsstreifen, leistet aber auch bei solchen Medien, bei denen man dies nicht voraussetzen kann, gute Dienste. Wüllner[1]) hat sie z. B. am Wasser und Flintglas geprüft und die Constanten P und Q sehr nahe gleich gefunden. Setzen wir $P = Q$, so reducirt sich (133 c) auf die Sellmeier'sche Form (mit anderer Bedeutung der Constanten):

$$\nu^2 = 1 + \frac{Q \lambda_m^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}. \tag{133 d}$$

151. Ein schwacher Punkt der Helmholtz'schen Theorie ist insbesondere der Umstand, dass man einen endlichen Brechungsindex für unendlich lange Wellen nur unter besonderen Annahmen über die Constanten erhält. Ketteler bemerkt hierzu, dass der Aether den unendlich langsamen Bewegungen der Körper keinen Widerstand entgegensetze, und die Molecüle darum bei solchen Bewegungen keinen Einfluss ausüben dürften, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit müsse für unendlich lange Wellen gleich der im freien Aether, der Brechungsindex also gleich 1 werden. Auch die elektromagnetische Lichttheorie verlangt bekanntlich ein endliches ν_∞.

Schlussfolgerungen aus der Helmholtz'schen Theorie von Drude.

152. Drude[2]) behandelt die Frage des Werthes für ν_∞, und gelangt dabei zu sehr interessanten Resultaten.

Um die Drude'schen Entwickelungen nicht umrechnen zu müssen, formen wir die Helmholtz'schen Gleichungen um, indem wir setzen

$$\begin{gathered} \frac{e}{\mu} = c'; \frac{\beta^2}{\mu} = \beta'; \quad \frac{a^2}{m} = \alpha; \frac{\gamma^2}{m} = \delta; \quad \frac{\beta^2}{m} = \beta''; \frac{1}{c} = p; \\ \frac{k}{n} = p'; n = \frac{2\pi}{\tau} = \frac{1}{T}; \quad \frac{2\pi}{\tau_m} = \frac{1}{T_m}, \end{gathered} \tag{134}$$

und bedenken, dass nach (121 a)

$$\tau_m^2 = \frac{4\pi^2}{\beta'' + \alpha} \tag{135}$$

ist. Dann schreiben sich die Helmholtz'schen Hauptgleichungen:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c' \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + \beta' (\xi - x) \tag{136 a}$$

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \beta'' (x - \xi) - \alpha x - \delta \frac{\partial x}{\partial t}, \tag{136 b}$$

---

1) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. Bd. 4. p. 192. Leipzig 1899. Zur Dispersion farblos durchsichtiger Medien. Wied. Ann. **17**. p. 580—586 (1882). Ausdehnung der Dispersionstheorie auf die ultrarothen Strahlen. Wied. Ann. **23**. p. 306—311 (1884). Vgl. auch L. Gorczynski. Ueber die Brauchbarkeit der Dispersionsformeln. Phys. Zs. **2**. p. 205—209 (1901).

2) P. Drude, Ueber die Beziehung der Dielectricitätsconstanten zum optischen Brechungsexponenten. Wied. Ann. **48**. p. 536—545 (1893).

uud die Dispersionsformeln

$$c'(p^2-p'^2) = 1 - \beta' T^2 + \beta' \beta'' T^2 \frac{\frac{1}{T_m^2} - \frac{1}{T^2}}{\left(\frac{1}{T_m^2} - \frac{1}{T^2}\right)^2 + \frac{\delta^2}{T^2}} \tag{137a}$$

$$2c' p p' = \frac{\beta' \beta'' \delta T}{\left(\frac{1}{T_m^2} - \frac{1}{T^2}\right)^2 + \frac{\delta^2}{T^2}}. \tag{137b}$$

Wenn wir nun unendlich lange Wellen ($T = \infty$) betrachten wollen, so können wir (137a) nach Potenzen von T entwickeln, und die Entwickelung mit dem zweiten Gliede abbrechen:

$$c'(p^2 - p'^2) = T^2 \beta'(T_m^2 \beta'' - 1) + 1 + \beta' \beta'' T_m^4 (1 + \delta^2 T_m^2). \tag{138a}$$

(137 b) wird:

$$2c' p p' = T \beta' \beta'' \delta T_m^4. \tag{138b}$$

Hieraus folgt für p^2 die Gleichung

$$c' p^2 - \frac{T^2}{p^2} \frac{\beta'^2 \beta''^2 \delta^2 T_m^8}{4c'} = T^2 \beta'(T_m^2 \beta'' - 1) + 1 + \beta' \beta'' T_m^4 (1 + \delta^2 T_m^2). \tag{139}$$

Zur Erfüllung dieser Gleichung bieten sich zwei Möglichkeiten: entweder man setzt die Factoren von T^2 auf beiden Seiten der Gleichung einander gleich. Dann würde p^2 (also auch ν^2) unendlich klein werden, falls die Reibung zu Null abnimmt; dieses Verhalten ist unwahrscheinlich. Oder man bestimmt p^2 dadurch, dass man die von T unabhängigen Glieder obiger Gleichung einander gleich setzt. Es muss dann eine bestimmte Relation zwischen den Constanten β', β'', δ, T_m, c' stattfinden, damit auch die Glieder der Gleichung, welche mit T^2 multiplicirt sind, einander gleich werden. Dies Verfahren liefert, falls man $\delta^2 T_m^2$ gegen 1 vernachlässigt, was bei kleiner Reibung gestattet sein wird:

$$c' p^2 = 1 + \beta' \beta'' T_m^4,$$

$$1 - T_m^2 \beta'' = \frac{\beta' \beta'' \delta^2 T_m^8}{4(1 + \beta' \beta'' T_m^4)}.$$

Setzen wir für $\frac{1}{T_m^2}$ seinen Werth nach (135) und (134), so erkennt man, dass α klein wird von der Ordnung δ^2. Geht man bis auf erste Ordnung in δ^2 und berücksichtigt, dass nach (134)

$$\beta' : \beta'' = m : \mu \tag{140}$$

ist, so folgt:

$$\alpha = \frac{1}{4} \delta^2 \cdot \frac{m}{m+\mu}, \quad c' p^2 = \frac{m+\mu}{\mu}. \tag{141}$$

Da $p = \frac{\nu}{c_0}$ ist, folgt aus (141):

$$\nu_\infty^2 = \frac{c_o^2}{c'} \cdot \frac{m+\mu}{\mu} \tag{142 a}$$

und nach (134):

$$k_\infty = \frac{1}{2} \frac{\delta}{c_o} \cdot \frac{m}{\sqrt{\mu(m+\mu)}} \cdot \tag{142 b}$$

Also ν_∞ endlich, k_∞ sehr klein.

Da nun α, wie die erste der Formeln (141) lehrt, sehr klein ist, werden nach (136 b) die Molecüle wesentlich durch ihre relativen Verschiebungen gegen den Aether in ihre Ruhelage getrieben. Für sehr langsame Bewegungen würden (entgegen Ketteler's Anschauung) Aether und Materie nahezu relativ ruhen, d. h. letztere würde ersteren sozusagen mitführen. Diese Anschauung wird, wie Drude meint, allerdings durch neuere Arbeiten, nach denen der die Erde umgebende Aether von ihr anscheinend mitgeführt wird, unterstützt.

Es ergeben sich nun zwei interessante Sätze.

Die Formel (142 a), verallgemeinert auf den Fall, dass der Körper mehrere Arten schwingungsfähiger Molecüle besitzt, lautet offenbar:

$$\nu_\infty^2 = \frac{c_o^2}{c'} \cdot \frac{\Sigma m_m + \mu}{\mu} .$$

Wir machen nun (entgegen Wüllner, vergl. § 150) die Annahme, dass $c = \frac{e}{\mu}$ im Körper verschieden sei von $c_o^2 = \frac{e}{\mu}$ im freien Aether, und zwar infolge einer Verdichtung des Aethers zwischen den Molecülen. Dann ist:

$$c_o^2 : c' = \mu : \mu_o ,$$

wo μ_o die Dichtigkeit des freien Aethers sei. Daraus folgt:

$$\nu_\infty^2 = \frac{\Sigma m_m + \mu}{\mu_o} , \tag{143}$$

d. h. ν_∞^2 ist gleich dem Verhältniss der gesammten, an den Schwingungen theilnehmenden Masse eines bestimmten Körpervolumens zu der Masse des Aethers, die in dem gleichen Volumen des leeren Raumes enthalten ist.

Der zweite Satz ergiebt sich folgendermaassen. Im Gebiete der Durchsichtigkeit, zwischen zwei Absorptionen, können wir nach der Ueberlegung in § 150 in (137a und b) das Glied $\frac{\delta^2}{T^2}$ gegen $\left(\frac{1}{T_m^2} - \frac{1}{T^2}\right)^2$ und ebenso p^4 (das die Absorption characterisirt) gegen p^2 vernachlässigen.

Es folgt dann unter Rücksicht auf die Beziehung (135) mit Vernachlässigung von α nach (141) für mehrere Molecülarten:

$$c_o^2 p^2 = \nu^2 = \frac{c_o^2}{c'} \left\{ 1 + T^2 \Sigma \frac{\beta'_m T_m^2}{T^2 - T_m^2} \right\} .$$

Wie auf pag. 312 sondern wir die Absorptionsgebiete im **Ultraroth** (Index r, $T_r > T$) von denen im Ultraviolett (Index v, $T_v < T$), und **erhalten:**

$$\nu^2 = \frac{c_o^2}{c'} \left\{ - T^2 \Sigma \beta'_r + 1 + \Sigma \beta'_v T_r^2 + \frac{\Sigma \beta'_r T_v^4}{T^2} + \frac{\Sigma \beta'_r T^6}{T^4} \right\},$$

als Dispersionsformel, die mit unserer bekannten Formel

$$\nu^2 = - e \lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$

identisch ist, da wir immer $\lambda = \text{const.}\ T$ setzen können.

Das constante Glied a dieser Formel ist:

$$a = \frac{c_o^2}{c'} (1 + \Sigma \beta'_v T_r^2),$$

und dies wird nach (135) und (140):

$$a = \frac{c_o^2}{c} \cdot \frac{\mu + \Sigma m_v}{\mu}. \tag{144}$$

Also ist nach (143)

$$\nu_\infty^2 - a = \frac{\Sigma m_r}{\mu_o}. \tag{145}$$

Nun ist nach der electromagnetischen Theorie ν_∞^2 gleich der Dielectricitätsconstanten des Mediums. Daher gewinnen wir den Satz:

Die Differenz zwischen der Dielectricitätsconstanten und dem von λ unabhängigen Gliede a der Dispersionsformel (welches bei den meisten Substanzen sehr nahe gleich dem Quadrate des Brechungsindex für sichtbare Wellen ist) ist gleich dem Verhältniss der in einem Körpervolumen enthaltenen Massen, deren Eigenschwingungen im Ultraroth liegen, zu der Masse des Aethers, welche sich in dem gleichen Volum des leeren Raumes befindet.

Theorie von Lommel.

153. Lommels[1]) Hauptgleichungen sind mit Ausnahme des Gliedes der Wechselwirkung identisch mit den Helmholtz'schen. Seine Vorstellungen über die Molecularkräfte sind indessen andere und so wenig glücklich begründet, dass sie Voigt zu berechtigter Kritik Anlass geben.

1) E. Lommel, Theorie der (normalen und anomalen) Dispersion. Phys. Med. Soc. Erlangen, Ber. **10.** p. 65—80 (1878); Wied. Ann. **3.** p. 339—356 (1878); Carl Rep. **15.** p. 81—96 (1879). — Ueber eine zweiconstantige Dispersionsformel. Phys. med. Soc. Erlangen, Ber. **11.** p. 191—197 (1879); Wied. Ann. **8.** p. 628—634 (1879); Carl Rep. **15.** p. 765—770 (1879). — Ueber das Dispersionsgesetz. Phys. med. Soc. Erlangen, Ber. **13.** p. 24—30 (1881); Wied. Ann. **13.** p. 353—360 (1881). — Zur Theorie des Lichtes. Phys. med. Soc. Erlangen, Ber. **14.** p. 25—38 (1882); Wied. Ann. **16.** p. 427—441 (1882); **19.** p. 908—914 (1883).

Wie Helmholtz, so betrachtet auch Lommel die schwingenden Bewegungen der ponderablen Theile als intramoleculare. Innerhalb des Molecüls ist jedem Atom eine bestimmte Gleichgewichtslage angewiesen, um die es zu schwingen vermag. Infolgedessen soll „jedes Molecül als ein kleiner elastischer Körper betrachtet" werden können, so dass man die auf die Körpermasse im Volumelement wirkenden „ihr eigenthümlichen elastischen Kräfte" wie bei Helmholtz durch ein Glied $-a^2 x$ ausdrücken kann. Diese Begründung ist sehr mangelhaft. Denn die Sätze, welche die Elasticitätstheorie für ein gegen die Wirkungssphäre der Molecularkräfte grosses Volumelement ableitet, darf man nicht auf ein einzelnes Molecül übertragen. Ferner müsste man bei Berücksichtigung der gewöhnlichen elastischen Kräfte der Materie, wie bereits auf pag. 270 bemerkt, die Entstehung von Schallwellen bei der Lichtbewegung im Innern des Körpers zulassen. Sehr viel einwandsfreier ist die Helmholtz'sche Begründung, da diese keinerlei Bezug nimmt auf die gewöhnlichen elastischen Kräfte der Materie, sondern die Kraft $a^2 x$ ad hoc (nach heutigem Sprachgebrauch als „quasielastische") einführt.

Das Glied $-\gamma^2 \frac{\partial x}{\partial t}$ wird als eine Widerstandskraft gedeutet, die der Bewegung der ponderablen Massen entgegenwirkt, ihrer absoluten Geschwindigkeit proportional ist, und „etwa durch die dem Molecül als integrirender Bestandtheil zugehörige Aetherhülle hervorgebracht" sein könnte. Auch diese Begründung ist im Vergleich mit der Helmholtz'schen sowohl unklar wie mangelhaft

Was nun die Kraft der Wechselwirkung angeht, so nimmt Lommel an, dass Aether und Körpertheilchen durch Reibungskräfte auf einander wirken, die proportional sind der Differenz der Geschwindigkeiten $\frac{\partial x}{\partial t}$ und $\frac{\partial \xi}{\partial t}$. Diese Auffassung ist ähnlich der O'Brien-Meyer'schen. Sie ist schwer vereinbar mit der Annahme sehr geringer Dichtigkeit des Aethers und mit dem Umstande, dass der Aether des Weltenraumes der Bewegung der Himmelskörper verschwindend geringen Widerstand entgegensetzt.

Statt des Gliedes $\beta^2 (x - \xi)$ bei Helmholtz fügt Lommel somit auf der rechten Seite seiner Gleichungen das Glied zu:

$$\beta^2 \left(\frac{\partial x}{\partial t} - \frac{\partial \xi}{\partial t} \right). \tag{146}$$

Wenn dies, wie bei Helmholtz, in beiden Gleichungen mit entgegengesetztem Vorzeichen geschieht, so kommt man indessen zu Ausdrücken, die der Erfahrung völlig zuwiderlaufen. Lommel ist darum genöthigt, die Annahme zu machen, „dass die gemeinsame Gleichgewichtslage, nach welcher Körper- und Aethertheilchen durch die elastischen Kräfte hingezogen werden — man kann sich als Gleichgewichtslage etwa den gemeinschaftlichen Schwerpunkt der Körper- und Aethermassen denken — ihren Ort im Raume unverrückt bewahre".

In Consequenz davon muss (146) auf den rechten Seiten der beiden Hauptgleichungen nicht mit entgegengesetzten, sondern mit gleichen Zeichen addirt werden, was aber dem Reactionsprincip widerspricht:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \mathfrak{e} \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} - \beta^2 \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} - \frac{\partial x}{\partial t} \right) \tag{147a}$$

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - a^2 x - \gamma^2 \frac{\partial x}{\partial t} - \beta^2 \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} - \frac{\partial x}{\partial t} \right). \tag{147b}$$

Als Integrale setzen wir die Ausdrücke (61 a und b), und behandeln, wir in § 130 skizzirt. Aus (147 b) folgt als Eigenschwingungsdauer der Molecüle, wenn sie sich ohne Reibung bewegen könnten (vergl. § 147):

$$\tau_m^2 = \frac{4\pi^2 m}{a^2}; \text{ also } \lambda_m^2 = \frac{4\pi^2 m\, c_o^2}{a^2}.$$

Setzen wir, wie in § 150:

$$\frac{\mathfrak{e}}{\mu} = c_o^2$$

ferner:

$$\frac{\beta^4 \lambda_m^2}{4\pi^2 \mu m c_o^2} = Q'; \quad \frac{(\beta^2 - \gamma^2)}{2\pi m c_o} = g'; \quad \frac{\beta^2}{2\pi \mu \lambda_m^2} = P',$$

so erhalten wir die Dispersionsformeln:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{Q' \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2 \lambda^2}, \tag{148a}$$

$$2 \nu \varkappa = P' \lambda^2 + \frac{Q' g' \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2 \lambda^2}, \tag{148b}$$

wo bei Annahme mehrerer Molecülgattungen vor jedes Glied rechts ein Summenzeichen tritt.

Die Discussion der Formeln führt zu den Helmholtz'schen ähnlichen Curven mit dem Unterschiede, dass für $\lambda = \infty$ nicht nur ν, sondern auch $\varkappa$ unendlich wird.

Für den durchsichtigen Theil des Spectrums erhalten wir wieder die Sellmeier'sche Form (mit anderer Bedeutung der Constanten):

$$\nu^2 = 1 + \sum \frac{Q' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Theorie von Ketteler.

154. Wir gehen nunmehr über zur Besprechung der Arbeiten Ketteler's[1]), der die Theorie in vieler Hinsicht durch unermüdliche Thätigkeit gefördert hat. Dabei müssen wir eine Bemerkung vorausschicken.

1) E. Ketteler, Zum Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion. Pogg. Ann **160**. p. 466—485 (1877); Carl Rep. **14**. p. 336—355 (1878). — Das specifische Gesetz der

Wie wir wissen, hatte Ketteler schon im Jahre 1870 durch vielfaches Vergleichen und Probiren gefunden, dass die Formel (35) auf pag. 280 die Dispersion zahlreicher durchsichtiger Körper am besten darstelle. Es gelang ihm, diese Formel auch theoretisch aus der Briot'schen Theorie abzuleiten.

Nach Entdeckung der anomalen Dispersion ist sein Bestreben während langer Jahre dahin gerichtet, eine auch diese Erscheinung umfassende Dispersionstheorie und im Zusammenhang damit die gesammte Optik auf moleculartheoretischen Annahmen aufzubauen. An diesen feilt er unablässig, um schliesslich zu Hauptgleichungen und damit zu Dispersionsformeln zu gelangen, die sich mit denen der electromagnetischen Lichttheorie vollständig decken. Seinen Annahmen fehlt es aber durchaus an Strenge, soweit man bei Annahmen über die Molecularvorgänge überhaupt von „Strenge" reden darf. Voigt braucht den Ausdruck, Ketteler habe die Dispersionsformeln und hinterher die zu ihnen führenden Hauptgleichungen „errathen". Dieser Vorwurf würde unberechtigt sein, wenn Ketteler in bewusster Weise nach phänomenologischer Methode verfahren wäre, die ja auch bis zu einem gewissen Grade im „Errathen" zweckmässiger Differentialgleichungen besteht. Aber Ketteler hat consequent die Ansicht verfochten, seine moleculartheoretischen Annahmen vermöchten seiner Theorie eine gesicherte Basis zu geben.

---

sog. anomalen Dispersion. — Pogg. Ann. Jubelband. p. 166—181 (1874). Zur Theorie der Dispersion und Absorption des Lichtes in doppeltbrechenden Mitteln. Pogg. Ann. Ergzgsb. **8.** p. 444—474 (1878); Carl Rep. **14.** p. 390—417 (1878). — Versuch einer Theorie der (anomalen) Dispersion des Lichtes in einfach- und doppeltbrechenden Mitteln. Carl Repert. **12.** p. 322 —361 (1876); Phil. Mag. (5) **2.** p. 332—345, 414—422, 508—522 (1876). — Notiz, betr. die Dispersionscurve der Mittel mit mehr als einem Absorptionsstreifen. Wied. Ann. **1.** p. 340—351 (1877). — Ueber den Uebergang des Lichtes zwischen absorbirenden isotropen und anisotropen Mitteln und über die Mechanik der Schwingungen in demselben. Wied. Ann. **7.** p. 107—129 (1879). Carl Rep. **15.** p. 349—368 (1879). Verh. d. nat. hist. Vereins, Bonn **36.** p. 14—56 (1839). — Das Dispersionsgesetz. Wied. Ann. **7.** p. 658—669 (1878). Carl Rep. **16.** p. 221—231 (1880). — Constructionen zur anomalen Dispersion. Wied. Ann. **11.** p. 210—219 (1880). Carl Rep. **17.** p. 225—232 (1881). — Einige Anwendungen des Dispersionsgesetzes auf durchsichtige, halbdurchsichtige und undurchsichtige Mittel. Wied. **12.** p. 363—379 (1881). — Experimentaluntersuchung über den Zusammenhang zwischen Refraction und Absorption des Lichtes. Wied. Ann. **12.** p. 481—518 (1881). — Der Fixator, ein Ergänzungsapparat des Spectrometers. Carl Rep. **17.** p. 645—654 (1881).

E. Ketteler und C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen. Wied. Ann. **15.** p. 337—377 (1882). — Einige Bemerkungen zu den Arbeiten der Herren Lommel, Glazebrook und Mathieu. Wied. Ann. **15.** p. 613—623 (1882).

E. Ketteler, Optische Controversen. Wied. Ann. **18.** p. 387—420. p. 631—662, (1883) — Erwiderung auf Hrn. Voigts Kritik. Wied. Ann. **21.** p. 178—198 (1884). — Zur Dispersionstheorie des Lichtes. Wied. Ann. **21.** p. 199—208 (1884). — Zur Dispersion des Quarz. Wied. Ann. **21.** p. 438—451 (1884). — Duplik geg. Hrn. Voigt. Wied. Ann. **22.** p. 217—225 (1884). — Zur Handhabung der Dispersionsformel. Wied. Ann. **30.** p. 299—317 (1887). — Der Grenzbrechungsexponent für unendlich lange Wellen; Transformation der Dispersionsgleichungen. Wied. Ann. **46.** p. 572—583 (1892). — Notiz, betr. die Möglichkeit einer zugleich den elastisch-optischen wie den electromagnetischen Principien entsprechenden Dispersionsformel. Wied. Ann. **49.** p. 382—386 (1893). — Ist es möglich, die Erscheinungen der Dispersion des Lichtes künstlich nachzubilden? Theorie der gegenseitigen Beeinflussung von Pendel und Luft. Wied. Ann. **53.** p. 823—831 (1894). — Theoretische Optik. Braunschweig 1885. 8°. 652 S. Vieweg und Sohn

Das ist ganz zweifellos nicht der Fall. Ketteler's Annahmen sind nicht nur völlig willkürlich, sondern auch vielfach so unklar und so wenig einwandsfrei begründet, dass man Voigt's Kritik nur als berechtigt anerkennen kann. Trotzdem bleibt Ketteler das grosse Verdienst, nicht nur als erster wirklich brauchbare Formeln aufgestellt, sondern sie auch in sorgfältigen experimentellen Arbeiten geprüft zu haben.

Es kann unmöglich unsere Aufgabe sein, den vielfachen Wandlungen der Ketteler'schen Theorie zu folgen. Wir beschränken uns vielmehr auf die Wiedergabe derselben, wie sie in Ketteler's zusammenfassendem Werke „Theoretische Optik" enthalten ist.

Die Grundannahmen sind die folgenden. Der Aether wird als continuirliches Medium betrachtet, von gleicher Dichte und Elasticität innerhalb des Körpers wie im Weltenraum. Für die schnellen Lichtschwingungen ist er incompressibel. Die ponderablen Molecüle sind schwingungsfähige Gebilde. deren „bewegliche Theile den Pendelgesetzen gehorchen, und die durch Reibungskräfte in ihrer Stabilität geschützt sind". Zwischen Aether und Materie findet keinerlei Reibung statt. Von einer Wechselwirkung zwischen Aether und Materie redet Ketteler nur insoweit, als eine solche im Ruhezustand nicht stattfinden soll. Was im Bewegungszustande stattfindet, bleibt dunkel (*vgl.* weiter unten).

Wenn nun, so sagt Ketteler, die „Aetherbewegung im Innern des Mediums fortschreitet, so werden die Körpertheilchen vom andrängenden Aether mit fortgerissen, und stellen ihm dabei irgend welchen Widerstand entgegen. Nach Eintreten des stationären Zustandes habe

1. die Kraft, welche die Aethertheilchen der Volumeinheit vermöge ihrer eigenen, gegenseitigen Einwirkung in die Gleichgewichtslage zurückzuführen strebt, den Mittelwerth

$$e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}.$$

2. „die innere elastische Kraft, die die räumlich getrennten Körpertheilchen in ihre Ruhelage zurücktreibt", sei

$$-hmx,$$

wo $h = \frac{4\pi^2}{\tau_m}$, und m die Masse der Volumeinheit, τ_m die Eigenschwingungsdauer der Körpertheilchen bedeutet.

3. „Zu diesen beiden, auch den isolirten Bestandtheilen eigenen Kräften wird nun vermöge der Wechselwirkung der Schwingungen noch eine neue Kraft, und zwar als Reactionskraft des Aethers gegen die Körpertheilchen hinzutreten, welche wir der Bewegungsmenge der letzteren proportional setzen und unter Einführung einer positiven Constanten b durch

$$bmx$$

bezeichnen wollen; dieselbe wird sich mit der Deformationskraft[1]) zu einer resultirenden, den Aether angreifenden Gesammtkraft zusammensetzen".

Wir müssen dem Leser die Deutung dieser Kraft, die Frage, inwiefern mx gleich der Bewegungsmenge sei, und warum diese Kraft nur auf den Aether wirken solle, überlassen.

4. Zwischen den Körpertheilchen ist eine Reibung vorhanden, die einen Theil der Bewegung der Körpertheilchen in Wärme überführt. Diese Wärme setzen wir, in mechanischem Maasse gemessen

$$\frac{1}{2} M \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2,$$

wo M eine Masse bedeutet, die wir proportional der Körpermasse (beide bezogen auf die Volumeinheit) setzen.

Bei der Aufstellung der Gleichungen geht Ketteler von folgenden Anschauungen aus. Er ist der Meinung, dass Helmholtz und Lommel bei der Aufstellung ihrer Gleichungen gegen das Energieprincip verstossen hätten. Man dürfte bei dem beobachteten Vorgange, nämlich „dem dauernden Zusammenschwingen eines aus zwei heterogenen Bestandtheilen (Aether und Molecül) bestehenden Mediums" nicht Gleichungen zwischen den Kräften selbst, sondern nur zwischen den Arbeiten der Kräfte bilden, d. h. also, man dürfe nicht nur, sondern man müsse das Energieprincip anwenden — so wenigstens glauben wir Ketteler's gerade in diesem Punkte überaus dunkle Darstellung auslegen zu müssen. Die Beweise, die Ketteler für diese Behauptung erbringt, erscheinen uns sowohl unklar als fehlerhaft.[2]) Wir wollen den Leser nicht damit ermüden. Genug, dass Ketteler die unter 1 bis 3 aufgeführten Kräfte mit den zugehörigen Wegelementen dx und $d\xi$ multiplicirt, also ihre Arbeiten bildet, und diese sowie die (negativ genommene) Reibungswärme (4) gleich der Arbeit der beschleunigenden Kräfte (der Körpertheilchen und des Aethers) setzt:

$$m\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}dx + \mu\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}d\xi = \\ e\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}d\xi + bmx\,d\xi - hmx\,dx - \frac{1}{2}M\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2. \tag{149a}$$

Dies ist die erste Hauptgleichung, die indessen mittelst der nunmehr aufzustellenden zweiten Hauptgleichung weiter umgeformt werden wird.

Letztere wird gewonnen, indem man sich vorstellt, die Schwingungen der beweglichen Theile des Molecüles seien denselben Gesetzen der Pendelschwingungen in Luft unterworfen, wie sie in den Bessel'schen[3]) Unter-

1) Gemeint ist die Kraft $e\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}$.

2) Auf pag. 79, Zeile 16 v. o. der „Optik" ist z. B. die Arbeit der inneren Kräfte vergessen.

3) Bessel, Abhandl. d. Berl. Acad. 1821.

suchungen über die Länge des einfachen Sekundenpendels festgestellt worden sind. Die Bessel'sche Gleichung berücksichtigt nicht nur die Luftreibung, sondern auch den Auftrieb der Luft sowie den Umstand, dass das Pendel gewissermaassen eine Luftmenge mit sich hin- und herführt[1], wodurch sein Trägheitsmoment vergrössert wird. Ketteler verallgemeinert sie, indem er auch diejenige Dämpfung berücksichtigt, welche infolge der gleichzeitig gebildeten nach bekannten Gesetzen fortschreitenden Schallwellen (d. h. also durch Ausstrahlung von Energie) entsteht. Ist ξ die Verschiebung der Luft, x die Pendelverschiebung, C eine nach Ketteler nur von der Gestalt des Pendels und der Beschaffenheit der Luft abhängige Constante, $\mathfrak{g}'$ die Reibungsconstante, so schreibt Ketteler die Besselsche Gleichung:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + C\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -hx - \mathfrak{g}'\frac{\partial x}{\partial t}. \qquad (149\text{b})$$

Diese Gleichung, in der aber nunmehr x die Verschiebung der Körper, ξ die der Aethertheilchen bedeuten soll, nimmt Ketteler als zweite Hauptgleichung.

Mit ihrer Hülfe, und mittelst der Substitution[2])

$$\frac{1}{2}M = \mathfrak{g}' m\,dt$$

lässt sich nunmehr die Gleichung (149a) auf eine Form bringen, die nur noch die Kraft enthält und die definitive erste Hauptgleichung[3]) bildet:

$$\mu\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - Cm\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \mathfrak{e}\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + bmx. \qquad (149c)$$

155. Wir integriren (149b) und (149c) durch die complexen Ausdrücke (61):

$$\xi = \mathfrak{A}'\cdot e^{2\pi i\left(\frac{t}{\tau} - \mathfrak{n}\frac{z}{\lambda}\right)}$$

$$x = A'\cdot e^{2\pi i\left(\frac{t}{\tau} - \mathfrak{n}\frac{z}{\lambda}\right)}.$$

Bilden wir hieraus die Differentialquotienten und setzen sie in (149b) und (149c) ein, so ergeben sich Bedingungsgleichungen zwischen den Constanten. Führen wir in diese die Eigenschwingungsdauer τ_m der Molecüle ein durch die Beziehung

---

1) G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik. Leipzig 1883. No. 8, p. 52.

2) Man gelangt zu diesem Ausdruck, indem man die Arbeit der Reibungskraft gleich der erzeugten Wärme setzt:

$$m\mathfrak{g}'\frac{\partial x}{\partial t}\,dx = \frac{1}{2}M\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2.$$

3) In beiden Gleichungen kommt C vor, und diese Constante C ist es, die nach Ketteler „die Wechselwirkung zwischen Aether und Molecülschwingungen vermittelt."

$$h = \frac{4\pi^2}{\tau_m^2}, \tag{150}$$

und setzen ferner zur Abkürzung:

$$\mathfrak{g}' = \frac{2\pi}{\tau_m} G; \quad b = \frac{4\pi^2}{\tau_m^2} B; \quad \frac{\tau}{\tau_m} = \frac{\lambda}{\lambda_m}, \tag{151}$$

so bekommen wir die Bedingungsgleichungen in der complexen Form:

$$\frac{A'}{\mathfrak{A}'} = \frac{C}{\frac{\lambda^2}{\lambda_m^2} - 1 + i G \frac{\lambda}{\lambda_m}} \tag{152a}$$

$$\mathfrak{n}^2 - 1 = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{BC \frac{\lambda^2}{\lambda_m^2} - C^2}{\frac{\lambda^2}{\lambda_m^2} - 1 + i G \frac{\lambda}{\lambda_m}}. \tag{152b}$$

Wenn wir in (152b) nach den Ueberlegungen auf pag. 295 einführen:

$$\mathfrak{n} = \nu - i\varkappa,$$

und die reellen und imaginären Theile beiderseits gleich setzen, so zerfällt (152b) in die beiden reellen Dispersionsformeln. Ehe wir dies ausführen, stellen wir folgende Betrachtungen an:

für $\lambda = O$ ist:

$$\mathfrak{n}_0^2 - 1 = \frac{m}{\mu} C^2, \tag{153a}$$

für $\lambda = \infty$ ist:

$$\mathfrak{n}_\infty^2 - 1 = \frac{m}{\mu} BC. \tag{153b}$$

Daraus folgt durch Subtraction:

$$\frac{m}{\mu} C(B - C) = \mathfrak{n}_\infty^2 - \mathfrak{n}_0^2 = D. \tag{154}$$

D nennen wir die „dispergirende Kraft“. Die Wellenlängen $\lambda = o$ und $\lambda = \infty$ liegen nun ausserhalb aller Absorptionsstreifen. Dann ist jedenfalls $\varkappa_o = \varkappa_\infty = o$, und $\mathfrak{n}_o$, $\mathfrak{n}_\infty$ können mit ν_o, ν_∞ identificirt werden, wir können also auch setzen:

$$D = \nu_\infty^2 - \nu_0^2.$$

Setzen wir ferner:

$$G\lambda_m = g, \tag{155}$$

so gewinnen wir zunächst aus (152a) die folgenden Werthe für das reelle Amplitudenverhältniss $\frac{A}{\mathfrak{A}}$, und für die Phasendifferenz Δ zwischen Molecül- und Aetherschwingungen (vergl. pag. 295):

$$\frac{A}{\mathfrak{A}} = \frac{C\lambda_m^4}{\sqrt{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}} \tag{156a}$$

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2}. \tag{156b}$$

Betrachten wir die Amplitude A der Molecülschwingungen als klein gegen $\mathfrak{A}$ des Aethers, so ist nach (156 a) C eine so kleine Grösse, dass wir C^2 in Gleichung (152 b) vernachlässigen können. Ferner wird dann nach (154) und (153 b) $D = \frac{m}{\mu} BC$ identisch mit der „brechenden Kraft" $\nu_\infty^2 - 1$.

Trennen wir nunmehr in (152 b) das Reelle vom Imaginären, so erhalten wir die Dispersionsformeln:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{D\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} = F - 1 \tag{157 a}$$

$$2\nu\varkappa = \frac{Dg\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} = G, \tag{157 b}$$

gültig für Medien mit einem Absorptionsstreifen.

Explicite ergiebt sich wie bei Helmholtz

$$\begin{aligned} \nu^2 &= \frac{1}{2}\sqrt{F^2 + G^2} + \frac{1}{2}F \\ \varkappa^2 &= \frac{1}{2}\sqrt{F^2 + G^2} - \frac{1}{2}F. \end{aligned} \tag{158}$$

156. Betrachten wir zunächst wieder den Verlauf der Dispersion und Absorption bei schwacher Absorption.

Dann ist (vergl. pag. 320) in (157 b) ν constant zu nehmen. Setzen wir

$$\lambda_m^2 = \lambda_\mu^2 + \frac{g^2}{2}, \tag{159}$$

so wird der Nenner von (157 b)

$$(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \frac{g^2}{2}\left(\frac{g^2}{2} + 2\lambda_\mu^2\right)$$

am kleinsten für $\lambda = \lambda_\mu$. λ_μ bezeichnet also das Maximum der Absorption. Die übrigen Schlüsse bezüglich des Einflusses der Constanten sind ähnlich wie bei Helmholtz: Die Absorption im Maximum der Absorption ist um so grösser, je grösser D und je kleiner g ist; grosse D und kleine g geben schmale Absorptionsstreifen und umgekehrt.

Zur Discussion der Dispersion (bei schwacher Absorption) setzen wir in (157 a) $\varkappa = o$. Dann sieht man leicht Folgendes: nähert man sich dem Absorptionsstreifen vom rothen Ende des Spectrums her ($\lambda > \lambda_m$), so ist die rechte Seite von (157 a) immer positiv und der Nenner verkleinert sich schneller, als der Zähler; der Brechungsindex wächst also besonders in der Nähe des Streifens in immer steigendem Maasse. Trotzdem kann er nie (wie bei Sellmeier) unendlich werden, da der Nenner wegen des endlichen Gliedes $g^2\lambda^2$ immer endlich bleibt.

Nähert man sich dem Streifen vom violetten Ende her, so ist die rechte Seite von (157 a) immer negativ und der Brechungsindex wird in wachsendem Maasse kleiner. Den grössten positiven und den grössten negativen Werth er-

hält die rechte Seite von (157 a) für Wellenlängen λ_1 und λ_2, die man mittelst der Maximum- Minimumbedingung leicht erhält:

$$\lambda_1^2 = \frac{\lambda_m^3}{\lambda_m - g}; \quad \lambda_2^2 = \frac{\lambda_m^3}{\lambda_m + g}.$$

Für $\lambda = \lambda_m$, d. h. für nahezu das Maximum der Absorption ist die rechte Seite von (157 a) gleich Null, der Brechungsindex für die gedachte ideale Substanz gleich 1. Auf beiden Seiten hat er bei λ_1 und λ_2 ein Maximum und ein Minimum, und geht zwischen beiden Werthen stetig über[1]).

Für $\lambda = o$ ist:

$$\nu_o = 1; \; \varkappa_o = o; \; \frac{A}{\mathfrak{A}} = - C. \tag{158a}$$

Für $\lambda = \infty$ ist:

$$\nu_\infty = \sqrt{1 + \frac{m}{\mu} BC} \text{ (also endlich!)}; \; \varkappa_\infty = o; \; \frac{A}{\mathfrak{A}} = o; \tag{158b}$$

d. h. die Körpertheilchen werden überhaupt nicht vom Aether mit bewegt (im Gegensatz zu Helmholtz-Drude, vergl. § 151, 152).

Das Amplitudenverhältniss $\frac{A}{\mathfrak{A}}$ erreicht für die Wellenlänge:

$$\lambda_m^2 - \frac{g^2}{2} = \lambda_\mu^2,$$

d. h. für das Maximum der Absorption ein Maximum.

Die Phasendifferenz Δ ist

$$\begin{array}{ll} \text{für } \lambda = \infty; & \Delta = o \\ \lambda = \lambda_1 & tg\,\Delta = \sqrt{\frac{\lambda_m - g}{\lambda_m}} \\ \lambda = \lambda_m & \Delta = \frac{\pi}{2} \\ \lambda = \lambda_2 & tg\,\Delta = -\sqrt{\frac{\lambda_m + g}{\lambda_m}} \\ \lambda = o & \Delta = \pi. \end{array}$$

Bei starker Absorption gelten die vollständigen Ausdrücke (157 a u. b) bezw. (158), die aber für analytische Discussion zu complicirt sind. Mittelst

1) Wollte man die Discussion in dieser Form fortsetzen, so müsste man der rechten Seite von (157 a) für die violette Seite des Streifens grosse negative Werthe zugestehen, und käme dann zu imaginären Brechungsindices. Man darf aber nicht in dieser Weise schliessen, sondern muss D für die gedachte schwache Absorption so klein annehmen, dass die rechte Seite immer ein echter Bruch bleibt. Bei starker Absorption, wo $\varkappa$ nicht vernachlässigt werden darf, kann allerdings $\nu^2 - \varkappa^2$ negativ werden, wie z. B. bei mehreren Metallen.

einer der Helmholtz'schen ähnlichen Construction lässt sich indessen zeigen, dass der Gang der Dispersion und Absorption im Princip derselbe bleibt wie bei schwacher Absorption.

Sind mehrere Absorptionsstreifen vorhanden, so setzen wir aus den früher dargelegten Gründen (vergl. § 142, 149) vor die Glieder in (157a) und (157b) rechts ein Summenzeichen, und erhalten

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \sum \frac{D\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}, \qquad (157\text{c})$$

$$2\nu\varkappa = \sum \frac{Dg\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}. \qquad (157\text{d})$$

Jedem Streifen entsprechen dann je drei characteristische Constanten λ_m, D und g. Auch hier bleibt der Gang der Dispersion und Absorption derselbe wie oben. Er wird also durch dieselbe Fig. 15 dargestellt wie bei Helmholtz, mit dem Unterschiede jedoch, dass in der Ketteler'schen Theorie der Brechungsindex für unendlich lange Wellen auch ohne besondere Annahmen über die Constanten endlich bleibt. Dies ist zweifellos ein Vorzug der Ketteler'schen Gleichungen, wie man auch über die Art ihrer Herleitung denken möge.

Im Gebiete der Durchsichtigkeit reduciren sich die Formeln (157) wieder auf die Sellmeier'sche Form:

$$\nu^2 = 1 + \sum \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

157. Wenn wir in der Helmholtz'schen Theorie die Kraft der Wechselwirkung nicht proportional der relativen Verschiebung $(x - \xi)$, sondern proportional der Differenz der Beschleunigungen $\left(\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}\right)$ setzen, so gelangen wir zu ähnlichen Ausdrücken wie Ketteler. Auf diesen Umstand hat schon Ketteler selbst aufmerksam gemacht. Glazebrook[1]) hat gezeigt, dass diese Annahme zusammen mit der Thomson'schen Hypothese eines labilen Gleichgewichtszustandes im Aether (contractiler Aether) auch die doppelte Brechung und die Geschwindigkeit des Lichtes in bewegten Körpern richtig darzustellen vermöge.

Die hier dargestellte Form seiner Theorie hat Ketteler in seiner „Optik" zwar kurz entwickelt, aber hinterher verworfen und die Hauptgleichungen erweitert, indem er die Reibungswärme setzt:

$$\frac{1}{2} M \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 + \frac{1}{2} M'' \frac{\partial x}{\partial t} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial t}.$$

---

1) R. T. Glazebrook, On the application of Sir William Thomson's theory of a contractile aether to double refraction, dispersion, metallic reflection, and other optical problems. Phil. Mag. (5). **26**. p. 521—540 (1888).

Mit Hülfe der Substitution

$$\frac{1}{2} M'' = - \mathfrak{c} m\, dt$$

nehmen die beiden Hauptgleichungen dann die Form an:

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} - C m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \mathfrak{e} \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + b m x + \mathfrak{c} m \frac{\partial x}{\partial t}; \tag{160a}$$

$$C \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - h x - \mathfrak{g}' \frac{\partial x}{\partial t}. \tag{160b}$$

Daraus folgen nach einigen Substitutionen und Nebenannahmen die Dispersionsformeln:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \nu_\infty^2 = \frac{D \lambda_m^2 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}; \tag{161a}$$

$$2 \nu \varkappa = \frac{D \lambda_m^2 g \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}, \tag{161b}$$

und diese Formeln legt Ketteler auch seinen (später zu besprechenden) experimentellen Prüfungen der Theorie zu Grunde. Sie unterscheiden sich von (157a und b) nur dadurch, dass im Zähler λ_m^2 statt λ^2 steht (was bei der zahlenmässigen Prüfung im sichtbaren Theil des Spectrums keinen grossen Unterschied macht) und dass an Stelle von 1 der Werth ν_∞^2 tritt. Die übrigen Schlussfolgerungen bleiben dieselben wie oben.

Als dann Helmholtz seine electromagnetische Dispersionstheorie veröffentlicht hatte, griff Ketteler[1]) auf den in der „Optik“ verworfenen Ansatz zurück und zeigte, dass die daraus entwickelten Formeln denen der Helmholtz'schen Theorie gleich sind. Diese Formeln sind dann von Pflüger[2]) an den optischen Constanten des festen Cyanins verificirt worden.

Im durchsichtigen Theil des Spectrums und bei Annahme mehrerer Absorptionsstreifen bekommt man

$$\nu^2 = \nu_\infty^2 + \sum \frac{D \lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}, \tag{162}$$

wo $\nu_\infty^2 = 1 + \Sigma D$ ist.

Diese Formel lässt sich leicht auf die Sellmeier'sche Form bringen, wobei freilich die physikalische Bedeutung der Constanten eine andere ist. Nehmen wir z. B. 3 Summenglieder an, und setzen dementsprechend:

$$\nu^2 = 1 + D_1 + D_2 + D_3 + \frac{D_1 \lambda_{m_1}^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_1}^2} + \frac{D_2 \lambda_{m_2}^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_2}^2} + \frac{D_3 \lambda_{m_3}^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_3}^2},$$

1) E. Ketteler, Notiz, betreffend die Möglichkeit einer zugleich den elastisch-optischen, wie den electromagnetischen Principien entsprechenden Dispersionsformel. Wied. Ann. **49**. p. 382—387 (1893).

2) Vergl. § 242 ff.

so sieht man ohne weiteres, dass sich dieser Ausdruck schreiben lässt:

$$\nu^2 = 1 + \frac{D_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_1}^2} + \frac{D_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_2}^2} + \frac{D_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_3}^2} = 1 + \sum \frac{D \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Wir sehen somit, dass sämmtliche bisher besprochenen Theorieen im durchsichtigen Theil des Spectrums zu der Sellmeier'schen Formel führen. Dasselbe gilt von den electromagnetischen Theorieen. Wir wollen infolgedessen diese Formel, auch wenn sie in der Form (162) auftritt, stets die „Sellmeier'sche Formel" nennen. Man findet (162) vielfach als Ketteler-Helmholtz'sche Formel bezeichnet, was aber offenbar nicht der historischen Treue entspricht. Die Bezeichnung „Ketteler-Helmholtz'sche Formeln" wollen wir vielmehr dem (auch aus der Helmholtz'schen electromagnetischen Theorie folgenden) vollständigen Formelpaar (157 a und b, bezw. 157 c und d) reserviren.

An den Gleichungen (160 a, 160 b) hat Ketteler[1]) im Jahre 1892 nochmals eine Aenderung vorgenommen, die zu den Gleichungen führt (α, β, γ, h'', g'' neue Constante):

$$m\,\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} - \alpha \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} - \beta \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}; \qquad (163\,\text{a})$$

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - h'' x - g'' \frac{\partial x}{\partial t} + \gamma \left(\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \right). \qquad (163\,\text{b})$$

Diese Gleichungen will Ketteler als die definitiven, seiner Theorie bleibenden Werth sichernden betrachtet wissen. Sie würden den Helmholtz'schen Gleichungen ähnlich sein, nur mit dem Unterschiede, dass die Kraft der Wechselwirkung der Differenz der Beschleunigungen proportional gesetzt ist — wenn man $\alpha = -\beta = \gamma$ setzen würde. Da Ketteler dies nicht thut, verletzen die Gleichungen das Princip der Wechselwirkung.

Theorie von Maxwell.

158. Wir besprechen anschliessend an die Ketteler'sche Theorie den auf pag. 299 erwähnten, als Examenaufgabe gestellten Ansatz von Maxwell[2]), der nahezu wörtlich (und mit andern Buchstaben) folgendermaassen lautet:

„Jedes Theilchen eines elastischen Mediums (Aethers), in dem die Gleichung $\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}$ gilt, sei mit einem Körperatom verbunden durch eine der Entfernung proportionale Anziehungskraft $m h (x - \xi)$. Ferner bestehe eine Widerstandskraft zwischen Medium und Atomen, proportional der relativen Geschwindigkeit der Atome, also gleich $m R \frac{\partial (x - \xi)}{\partial t}$. R und h sind die Proportionalitätsconstanten. Die Atome seien von einander unabhängig".

1) E. Ketteler, Der Grenzbrechungsexponent für unendlich lange Wellen; Transformation der Dispersionsgleichungen. Wied. Ann. 46. p. 572—583 (1829).

2) Nach Lord Rayleigh, The Theory of anomalous dispersion, Phil. Mag. (5) 48. p. 151—152 (1899) enthalten in Mathematical Tripos Examination, Cambridge Calendar (1869).

„Dann lauten die Bewegungsgleichungen (in unserer Bezeichnungsweise)

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = - m h (x - \xi) - m R \frac{\partial (x - \xi)}{\partial t}, \tag{164 a}$$

$$\mu \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + m h (x - \xi) + m R \frac{\partial (x - \xi)}{\partial t}. \text{“} \tag{164 b}$$

Ihre Auflösung ergiebt den Ketteler'schen (161 a, b) ähnliche Dispersionsformeln, die in unserer Schreibweise lauten:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \nu_\infty^2 = \frac{D' \lambda_m^2 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2 \lambda^2}, \tag{165 a}$$

$$2 \nu \varkappa = \frac{D' \lambda_m^2 g' \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2) + g'^2 \lambda^2}, \tag{165 b}$$

wo gesetzt wurde [1]):

$$\frac{m + \mu}{\mu} = \nu_\infty^2; \quad \frac{m}{\mu} = D'; \quad \frac{m R \lambda_m^2}{2 \pi m c_0} = g'; \quad \frac{e}{\mu} = c_0^2.$$

Maxwell fordert zum Schlusse auf, diese Formeln im Sinne der Undulationstheorie des Lichtes zu deuten.

Polemik und Theorie von Voigt.

159. An die besprochenen Theorieen knüpft sich eine lebhafte Auseinandersetzung zwischen Ketteler [2]), Lommel [3]) und Voigt [4]), auf die wir aber nicht näher eingehen wollen, zumal Voigt's Hauptbedenken in § 153 bereits von uns erwähnt worden sind. Voigt vertheidigt die Meinung, dass die Ketteler-Lommel'schen Anschauungen über die Molecularvorgänge den Sätzen der Elasticitätstheorie widersprächen. Bei Helmholtz sei dies zwar auch bis zu einem gewissen Grade der Fall, Helmholtz gebrauche aber die Vorsicht, seine Vorstellungen nicht mit den Anschauungen der Elasticitätstheorie zu verquicken oder gar zu begründen, sondern sie ad hoc und gewissermaassen im Gegensatz zur Elasticitätstheorie aufzustellen.

---

1) Vergl. Die Drude'schen Ausführungen in § 152.

2) E. Ketteler, Einige Bemerkungen zu den Arbeiten der Herren Lommel, Glazebrook und Mathieu. Wied. Ann. **15**. p. 613—623 (1882). Optische Controversen. Wied. Ann. **18**. p. 387—421. p. 631—663 (1883). Erwiderung auf Hrn. Voigt's Kritik. Wied. Ann. 21. p. 178—198 (1884). Duplik gegen Hrn. W. Voigt. Wied. Ann. **22**. p. 217—225 (1884).

3) E. Lommel, Zur Theorie des Lichtes. Wied. Ann. **16**. p. 427—441 (1882). **19**. p. 908—914 (1883).

4) W. Voigt, Bemerkungen zu Herrn Lommel's Theorie der Doppelbrechung, der Drehung der Polarisationsebene und der elliptischen Doppelbrechung. Wied. Ann. **17**. p. 468—476 (1882). Ueber die Grundgleichungen der optischen Theorie des Hrn. E. Ketteler. Wied. Ann. **19**. p. 691—704 (1883). Duplik gegen Hrn. E. Ketteler. Wied. Ann. **21**. p. 534—540 (1884). Berichtigung zu der Duplik Hrn. E. Ketteler's. Wied. Ann. **23**. p. 159—160 (1884).

Voigt[1]) macht dabei auf einen Widerspruch aufmerksam, der allen Theorieen gemeinsam ist, die eine merkliche Amplitude der Körpertheilchen voraussetzen. Die Bewegung derselben, in einem bestimmten Zeitmoment betrachtet, repräsentirt einen gewissen Betrag kinetischer Energie E_1. Diese Energie wurde der Aetherbewegung entnommen und rief nach den Anschauungen der Theorie eben diese Körperbewegung hervor. Ferner bleibt ein gewisser Energiebetrag E_2, ebenfalls der Aetherbewegung entnommen, infolge des Absorptionsvorganges im Medium zurück, und dieser ist ebenso wie E_1 als Energiezuwachs der Körpertheilchen aufzufassen. Er kann bei genügend langer Dauer beliebig gross werden, während E_1 sich gleich bleibt. Ein einfaches numerisches Beispiel zeigt nun, dass E_2 ganz ungeheuer viel grösser ist als E_1. Z. B. ist bei einem Medium, das in 1 cm Dicke nur etwa $^1/_{1000}$ absorbirt, der Energiezuwachs E_2 pro Secunde und Volumeinheit mindestens 30000000 mal grösser, als das in jedem Zeitmoment in der Volumeinheit enthaltene E_1.

Die Theorieen berücksichtigen nun bei der Bestimmung der Bewegung der Körpertheilchen und ihrer Rückwirkung auf den Aether nur das E_1, und lassen das viel grössere E_2 unbeachtet.

Voigt schliesst umgekehrt: da die absorbirte Energie E_2 in der That, der Erfahrung entsprechend, keinerlei Einfluss auf die optischen Vorgänge hat, kann E_1 und damit die Amplitude der Körpertheilchen a fortiori vernachlässigt werden.

160. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes führt Voigt aus: nachdem sich gezeigt habe, dass die Gleichungssysteme der bisherigen Theorieen mit den gebräuchlichen Elasticitätsgleichungen im Widerspruch ständen, solle man versuchen eine Theorie des Lichts für ponderable Medien aus der strengen Elasticitätstheorie herzuleiten. Da nun die letztere keinerlei Schwingungen kenne, die man als Wärmeschwingungen deuten könne, so müssten freilich alle optischen Vorgänge, die von Absorption begleitet seien, von der Betrachtung ausgeschlossen werden. Würde man nun annehmen, dass alle optischen Erscheinungen mit Absorptionsphänomenen zusammenhingen, dann wäre ein solches Beginnen zwecklos. Indessen sei das nicht der Fall. Es gebe Medien von ausgeprägter Dispersion, dabei aber so geringer Absorption, dass man berechtigt sei letztere zu ignoriren. Für solche Medien stellt Voigt seine „Theorie des Lichtes für vollkommen durchsichtige Medien" auf.[2]) In dieser wird nicht ausgegangen von speciellen Vorstellungen über den Einfluss der Molecüle auf den Aether. Vielmehr werden diese Molecularwirkungen als unbekannt gesetzt, und zunächst diejenigen Formen für die Kräfte der Wechselwirkung gesucht, die mit der strengen Elasticitätstheorie und dem Energieprincip verträglich sind. Indem man weiter die Amplitude der Körpertheilchen vernachlässigt,

---

1) W. Voigt, Wied. Ann. **23**. p. 555 (1884).

2) W. Voigt, Theorie des Lichtes für vollkommen durchsichtige Medien. Wied. Ann. **19**. p. 873—906 (1883).

bildet man (mit Hülfe der ermittelten Differentialausdrücke für die Kräfte der Wechselwirkung) eine Differentialgleichung für die Aetherschwingungen, d. h. also nur eine Hauptgleichung, die man auf ihre Uebereinstimmung mit der Erfahrung untersucht. Das Verfahren ist also rein phänomenologisch. Es berücksichtigt nur die Resultanten der im übrigen unbekannten Molecularwirkungen, und rechtfertigt dadurch den Namen „Theorie der resultirenden Wirkungen", den Drude[1]) der Voigt'schen wie der Boussinesq'schen Theorie gegeben hat.

Die Hauptgleichung lautet (r, a, a', n' Constante):

$$(\mu + r)\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = (\mathfrak{e} + a)\frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} + a'\frac{\partial^4 \xi}{\partial z^2 \partial t^2} - n'\xi. \tag{166}$$

Integrirt man mittelst:

$$\xi = \mathfrak{A} \sin 2\pi\left(\frac{t}{\tau} - \nu\frac{z}{\lambda}\right),$$

so ergiebt sich als Dispersionsformel für vollkommen durchsichtige Medien:

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{(\mathfrak{e} + a) - \dfrac{4a'\pi^2\mathfrak{e}}{\lambda^2\mu}}{\mu + r - \dfrac{n'\lambda^2\mu}{4\mathfrak{e}\pi^2}} \cdot \frac{\mu}{\mathfrak{e}}. \tag{167}$$

Später hat Voigt[2]) die Theorie auch auf solche Absorptionsvorgänge ausgedehnt, bei denen man die Bewegungen der ponderablen Molecüle (ebenso wie bei durchsichtigen Medien) vernachlässigen darf. Er geht aus von der Frage, welche Art der Wechselwirkungen zwischen Aether und Materie unter allen Umständen einen Verlust an Energie ergeben. Die Beantwortung dieser Frage führt zu weiteren Gliedern:

$$-b\frac{\partial \xi}{\partial t} + c\frac{\partial^3 \xi}{\partial z^2 \partial t},$$

die auf der rechten Seite von (166) zu addiren sind.

Auch in dieser Form ergiebt die Theorie, wie aus der Gestalt der Gleichung ohne weiteres hervorgeht, zwar Dispersion und Absorption, aber nicht den complicirten Zusammenhang mit der Wellenlänge, wie ihn die anomale Dispersion zeigt. Eine Erweiterung durch Annahme nicht verschwinden-

1) P. Drude in: Winkelmann, Handbuch der Physik. II. Aufl., Bd. 6. Leipzig 1906. pag. 1145.

2) W. Voigt, Theorie der absorbirenden isotropen Medien, insbesondere Theorie der optischen Eigenschaften der Metalle. Wied. Ann. **23**. p. 104—147 (1884). — Ueber die Theorie der Dispersion und Absorption, speciell über die optischen Eigenschaften des festen Fuchsins. Wied. Ann. **23**. p. 554—577 (1884). Zur Theorie der Absorption des Lichtes von Krystallen. Wied. Ann. **23**. p. 577—606 (1884). — Ueber die Bestimmung der Brechungindices absorbirender Medien. Wied. Ann. **24**. p. 144—156 (1885). — Zur Theorie des Lichtes. Wied. Ann. **43**. p. 410—437 (1891). — Zur Theorie des Lichtes für absorbirende, isotrope Medien. Wied. Ann. **31**. p. 233—242 (1887).

der Amplituden der ponderablen Molecüle will Voigt aber nicht vornehmen, da man dann — wenigstens solange man den gesicherten Boden der Elasticitätstheorie nicht verlassen wolle — nothwendiger Weise auch eine Schallwelle erhalten müsse (vergl. § 112, 113). Wolle man aber, um diese Schallwellen zu vermeiden, andere willkürliche Kräfte zwischen den ponderablen Massen wirksam annehmen — wie dies in anderen Theorieen geschieht — so gelange man zu dem auf pag. 344 erörterten Widerspruch.

Nun bleibe noch eine andere Möglichkeit die Gleichungen zu erweitern, indem man nämlich die Coefficienten derselben nicht wie bisher als Constanten betrachte, sondern als von der Wellenlänge abhängig annehme.

Dies habe zweierlei Nachtheile. Erstens würden die Differentialgleichungen dann nur für periodische Bewegungen einen Sinn haben. Für nicht periodische Bewegungen müsste die ursprüngliche Form mit constanten Coefficienten gewählt werden.

Zweitens enthalte eine solche Annahme das Aufgeben einer befriedigenden Begründung eines allgemeinen Gesetzes für die Abhängigkeit der Dispersion und Absorption von der Wellenlänge. Denn nur für solche Körper, für welche man aus irgend welchen Gründen, z. B. weil sie einatomige Molecüle enthielten, annehmen möchte, dass die von ihnen auf den Aether ausgeübten Kräfte von der Schwingungsdauer unabhängig seien, würden sich die früher abgeleiteten Gesetze der Dispersion und Absorption als nothwendig ergeben.

Immerhin sei aber diese Behandlungsweise, von dem sicheren Boden der Elasticitätstheorie auszugehen, den Speculationen der Moleculartheorie vorzuziehen, zumal auch diese bisher noch nicht vermocht habe, den ganzen Kreis der Erscheinungen zu umspannen.

Voigt[1]) versucht dann diese Betrachtungen auf die Beobachtungen der Metallreflexion am festen Fuchsin anzuwenden, und die Abhängigkeit der in seinen Formeln der Metallreflexion auftretenden Coefficienten von der Wellenlänge festzustellen. Wir können darauf nicht weiter eingehen, zumal die Voigt'schen Ausführungen für uns nur von principiellem Interesse sind.

Später hat Voigt[2]) aus dem Hamilton'schen Princip Hauptgleichungen abgeleitet, welche die Dispersionsformeln in der Form (157) ergeben, und zwar durch phänomenologische Erweiterung der im Hamilton'schen Princip auftretenden mathematischen Ausdrücke für die potentielle und kinetische Energie des Aethers, sowie durch Einführung von Dämpfungsgliedern. Wir können auch auf diese wesentlich durch die Form der Ableitung interessirende Arbeit nicht weiter eingehen.

161. Die in diesem Kapitel besprochenen Theorieen führten, wie wir gesehen haben, zu Dispersionsformeln, die die Verhältnisse sowohl im durch-

1) W. Voigt. Wied. Ann. **23**. p. 554—577 (1884).
2) W. Voigt, Compendium der theoretischen Physik p. 747 ff. Leipzig (1896).

sichtigen Theile des Spectrums, wie innerhalb des Absorptionsstreifens der Form nach befriedigend darstellen. Ihr sehr complicirter Bau zusammen mit der Schwierigkeit und Ungenauigkeit der experimentellen Beobachtungen innerhalb des Absorptionsstreifens lässt es indessen zweifelhaft erscheinen, ob es so bald gelingen wird, durch das Experiment zwischen ihnen und damit über die Berechtigung ihrer moleculartheoretischen Grundanschauungen zu entscheiden.

Dass diese sämmtlich schweren und gerechtfertigten Bedenken unterliegen, haben wir gesehen. Wir wollen uns indessen auf eine kritische Betrachtung nicht einlassen, sondern uns mit den in die Besprechung der verschiedenen Theorieen eingeflochtenen gelegentlichen Bemerkungen begnügen. Ist doch in neuester Zeit infolge des siegreichen Vordringens der electromagnetischen Theorie der Streit um diese Anschauungen völlig verstummt, — freilich nur, um in anderer Form wieder aufzuleben. Denn auch die electromagnetische Theorie, wenigstens die auf Electronenschwingungen beruhende, kann gewisser Specialannahmen über Molecularwirkungen nicht entrathen.

Unter diesen ist es besonders die Absorption, deren Begründung in sämmtlichen Theorieen theils überhaupt nicht, theils nur in äusserst unbefriedigender Weise versucht wird. Wir verweisen hierzu auf Bd. III Kapitel 1 dieses Buches. Vermuthlich wird es der electromagnetischen Theorie gelingen, diesen Punkt in befriedigender Weise aufzuklären. Aehnlich steht es um die mit den Molecülschwingungen nothwendig verbundene Ausstrahlung von Energie. Diese wird von sämmtlichen mechanischen Theorieen mit Ausnahme der Sellmeier'schen vernachlässigt, und erst in neueren electromagnetischen Theorieen berücksichtigt.

Nicht minder grosse Bedenken erheben sich, wenn wir uns fragen, inwieweit die speciellen Molecularvorstellungen, selbst wenn wir sie als annehmbar bezeichnen, verträglich sind mit anderen Vorstellungen, die man zum Zweck der Begründung anderer Vorgänge in ponderablen Körpern einführen muss: Phosphorescenz, Fluorescenz, Wärmebewegung im Allgemeinen, insbesondere aber die Vorgänge, die zu berücksichtigen sind, wenn man die Anschauungen der Dispersionstheorie auch auf die Krystalle übertragen will. Auf alle diese Dinge einzugehen ist nicht der Zweck dieses Buches. Wir haben uns vielmehr, wie schon in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, ausdrücklich nur auf das Erscheinungsgebiet der Dispersion in isotropen Medien beschränkt. Eine Theorie der Lichtbewegung in ponderablen Medien, die alle diese Erscheinungen umspannt, liegt noch in weiter Ferne. Auch hier wird die electromagnetische Lichttheorie vor der elastischen die berufenere sein.

Wenn wir nun die Frage, ob diese oder jene Anschauung über die Molecularbewegung sich mehr oder minder gut begründen lasse, nicht weiter behandeln, so würdigen wir dennoch die Bedeutung dieser Speculationen als des unentbehrlichen Hülfsmittels, die Phantasie des Forschers anzuregen und der

analytischen Betrachtung als festes Gerüst zu dienen. In diesem Sinne dürfen wir es schliesslich als das Ergebniss der bisherigen Entwickelung bezeichnen, dass die Erscheinungen der Dispersion dargestellt werden durch die Combination zweier simultaner Differentialgleichungen (oder Systeme von Gleichungen), deren eine im Wesentlichen die Form der Gleichung einer elastischen Wellenbewegung, die andere die Form einer gedämpften Schwingung hat. Ueber diesen (Helmholtz'schen) Standpunkt ist auch die electromagnetische Lichttheorie nicht hinausgekommen, wenngleich sie verschiedene Vorzüge allgemeiner Natur vor der elastischen Theorie besitzt. Sie führt infolgedessen zu derselben Form der Dispersionsformeln, wie die elastische Theorie, und — da das System ihrer Differentialgleichungen am meisten dem Ketteler'schen ähnlich ist — speciell zu der Ketteler'schen Form.

II. Electromagnetische Theorieen.

a. Einleitung.

162. Wir geben zunächst eine Skizzirung der Grundlagen dieser Theorieen. Es mögen heissen, gemessen in absolutem (electrostatischem bezw. magnetischem) Maass:

X, Y, Z die Componenten der electrischen Kraft (Intensität),
L, M, N die Componenten der magnetischen Kraft (Intensität),
$\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ die Componenten der electrischen Verschiebung (Moment pro Volumeinheit),
$\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ die Componenten des magnetischen Momentes, (168)
$u_l\ v_l\ w_l$ die Componenten der Dichtigkeit des electrischen Leitungsstromes,
c_0 das Verhältniss der electromagnetischen zur electrostatischen Einheit der Electricitätsmenge (Lichtgeschwindigkeit).

Dann sind nach Maxwell electrische Verschiebung und Stromdichte in einem ponderablen Körper proportional der electrischen Kraft, und zwar gelten die Beziehungen:

$$\mathfrak{X} = \frac{\varepsilon}{4\pi} X; \qquad \mathfrak{Y} = \frac{\varepsilon}{4\pi} Y; \qquad \mathfrak{Z} = \frac{\varepsilon}{4\pi} Z;$$

$$u_l = \sigma X; \qquad v_l = \sigma Y; \qquad w_l = \sigma Z; \tag{169}$$

$$\mathfrak{L} = \frac{\mu L}{4\pi}; \qquad \mathfrak{M} = \frac{\mu M}{4\pi}; \qquad \mathfrak{N} = \frac{\mu N}{4\pi}.$$

Die Constanten dieser Gleichungen nennt man:

ε die Dielectricitätsconstante,
σ die specifische Leitfähigkeit,
μ die Magnetisirungsconstante,

und bezeichnet sie als absolute, characteristische Constanten des untersuchten Körpers.

Ist der Körper homogen und isotrop, so gehorchen nach Maxwell alle electromagnetischen Vorgänge in ihm den folgenden Grundgleichungen:

$$
\begin{aligned}
4\pi\sigma X + \varepsilon\frac{\partial X}{\partial t} &= c_o\left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}\right);\\
4\pi\sigma Y + \varepsilon\frac{\partial Y}{\partial t} &= c_o\left(\frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}\right);\\
4\pi\sigma Z + \varepsilon\frac{\partial Z}{\partial t} &= c_o\left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}\right);
\end{aligned}
\qquad (170\text{a})
$$

$$
\begin{aligned}
\mu\frac{\partial L}{\partial t} &= c_o\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right);\\
\mu\frac{\partial M}{\partial t} &= c_o\left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right);\\
\mu\frac{\partial N}{\partial t} &= c_o\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right).
\end{aligned}
\qquad (170\text{b})
$$

Schreiben wir die linke Seite des ersten Tripels in der Form

$$4\pi\left(\sigma X + \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t}\right) = 4\pi u,$$

so nennt man u die Dichte des Gesammtstromes, der sich zusammensetzt am Leitungsstrom σX und Verschiebungstrom $\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t}$. Unter Umständen kann man noch ein Glied hinzufügen, welches den durch Bewegung geladener Theilchen repräsentirten Convectionsstrom darstellt.

Electromagnetische Wellen in Isolatoren.

163. Wir wenden unsere Gleichungen zunächst auf Isolatoren an, für welche die Leitfähigkeit $\sigma = o$ ist. Ferner gelte in dem betrachteten Isolator für die electrischen und magnetischen Kräfte die sogenannte Quellenfreiheit (solenoidale Bedingung):

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = o; \quad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = o. \qquad (172)$$

Die linke dieser Gleichungen sagt aus, dass keine freien electrischen Ladungen in dem Körper vorhanden sein sollen.

Dann gelingt es bekanntlich, ein Integral der Gleichungen (170) zu finden, welches eine transversale electromagnetische Wellenbewegung bedeutet. Wie bisher, so wollen wir auch in diesem Kapitel zur Vereinfachung der Darstellung nur ebene nach z sich fortpflanzende Wellen betrachten, d. h. voraussetzen, dass alle Veränderungen nur nach der z-Coordinate vor sich gehen,

und ausserdem nur von der Zeit t abhängen sollen. Dann fallen alle Differentialquotienten nach x und y weg, und die Gleichungen (170) reduciren sich auf:

$$\begin{aligned}
&(1)\quad \varepsilon \frac{\partial X}{\partial t} = -c_0 \frac{\partial M}{\partial z}; &\quad \mu \frac{\partial M}{\partial t} = -c_0 \frac{\partial X}{\partial z}; \quad (2) \\
&(3)\quad \varepsilon \frac{\partial Y}{\partial t} = c_0 \frac{\partial L}{\partial z}; &\quad \mu \frac{\partial L}{\partial t} = c_0 \frac{\partial Y}{\partial z}; \quad (4)
\end{aligned} \tag{173}$$

welche paarweise nur X und M, oder Y und L enthalten. Wir können daher jedes Paar unabhängig von dem andern auflösen.

Betrachten wir das X-M-Paar. Es ergiebt sich aus (1) durch Differentiation nach t:

$$\frac{\partial^2 M}{\partial z\, \partial t} = -\frac{\varepsilon}{c_0} \frac{\partial^2 X}{\partial t^2}$$

und aus (2) durch Differentiation nach z:

$$\frac{\partial^2 M}{\partial z\, \partial t} = -\frac{c_0}{\mu} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}.$$

Also folgt:

$$\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = \frac{c_0^2}{\varepsilon \mu} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}. \tag{174a}$$

Auf die gleiche Weise erhalten wir:

$$\frac{\partial^2 M}{\partial t^2} = \frac{c_0^2}{\varepsilon \mu} \cdot \frac{\partial^2 M}{\partial z^2}. \tag{174b}$$

Wir sehen ohne weiteres, dass diese beiden Differentialgleichungen ebene Wellenbewegungen darstellen, und zwar (174a) der electrischen Kraft X, (174b) der magnetischen Kraft M. J e d e i s t a n d i e E x i s t e n z d e r a n d e r e n g e k n ü p f t, und beide laufen mit der Geschwindigkeit

$$c = \sqrt{\frac{c_0^2}{\varepsilon \mu}} \tag{175}$$

in Richtung der z-Achse entlang. Zusammengenommen bezeichnen wir sie als „electromagnetische Wellenbewegung". Sie ist transversal, da sowohl die electrische Kraft X wie die magnetische Kraft M senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung z steht. Ferner beachten wir, dass beide Kräfte wiederum auf einander senkrecht stehen.

Als Integrale setzen wir:

$$\begin{aligned}
X &= \mathfrak{A} \cdot e^{\frac{2\pi i}{\tau}\left(t - \frac{z}{c}\right)} = \mathfrak{A} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{l}\right)}; \\
M &= \mathfrak{B} \cdot e^{\frac{2\pi i}{\tau}\left(t - \frac{z}{c}\right)} = \mathfrak{B} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{l}\right)},
\end{aligned} \tag{176}$$

wo $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, l und τ die auf pag. 269 erörterte Bedeutung ($\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ Amplituden, l Wellenlänge, τ Schwingungsdauer) haben.

Aus (173_2), (175) und (176) folgt

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{2\pi i}{\tau} M = -\frac{c_0}{\mu}\frac{\partial X}{\partial z} = \frac{2\pi i}{\tau}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \cdot X,$$

also

$$M = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \cdot X. \tag{177}$$

Die magnetische Kraft M der Welle lässt sich also aus der electrischen Kraft X berechnen. Wir werden darum der Einfachheit halber im Folgenden immer nur die Differentialgleichung der electrischen Kraft anschreiben und behandeln.

Die Constante c_0 hat die Dimension einer Geschwindigkeit, und ergiebt sich nach den bekannten Kohlrausch-Weber'schen Versuchen gleich der Lichtgeschwindigkeit. Dann folgt aus (175), dass die Geschwindigkeit der electromagnetischen Wellen im freien Aether ($\varepsilon = 1$, $\mu = 1$) gleich der Geschwindigkeit des Lichtes ist.

Auf Grund dieser Uebereinstimmung fasst Maxwell das Licht als einen electromagnetischen Vorgang auf. Statt dem Aether elastische Eigenschaften zuzuschreiben und die Lichtbewegung als eine elastische Wellenbewegung zu betrachten, nimmt er an, dass das Licht in electromagnetischen Schwingungen bestehe, die durch irgendwie geartete periodische electromagnetische Vorgänge in der Lichtquelle veranlasst werden. Die Differentialgleichungen (174a) und (174b) können also auch eine ebene polarisirte Lichtwellenbewegung darstellen. Dann folgt ohne weiteres aus (175), dass der Brechungsindex unseres Isolators für die betreffende Wellenbewegung ist

$$\nu = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\varepsilon\mu}. \tag{178}$$

Nun ist für sämmtliche Körper mit Ausnahme der ferromagnetischen μ nur sehr wenig von 1 verschieden. Ja die Erfahrung lehrt, dass der Magnetismus den schnellen Lichtschwingungen nicht zu folgen vermag, dass wir also bei optischen Phänomenen für alle, selbst ferromagnetische Körper $\mu = 1$ setzen [1]) können. So gewinnen wir den Satz:

Für Isolatoren ist der Brechungsindex gleich der Wurzel aus der Dielectricitätsconstante. [2])

$$\nu = \sqrt{\varepsilon}. \tag{179}$$

1) Vgl. P. Drude, Physik des Aethers. Stuttgart 1894. p. 547 ff.

2) Dass die Gleichung $\nu = \sqrt{\varepsilon}$ für Wellen, die man als unendlich lang ansehen kann, richtig ist, ist mehrfach erwiesen worden. Z. B. hat Ellinger (Der Brechungsindex electrischer Strahlen in Wasser und Alcohol. Wied. Ann. **46**. p. 513—514. [1892]. **48**. p. 108—109. [1893])

Nach der Auffassung Maxwell's ist nun ε eine absolute Constante des betreffenden Körpers. Daraus folgt, dass Maxwell's Theorie ebensowenig eine Abhängigkeit des ν von der Wellenlänge kennt, wie die reine elastische Lichttheorie. Die Gleichung (179) kann darum in der Maxwell'schen Theorie nur eine beschränkte physikalische Gültigkeit haben, und das ist in der That der Fall, wenn man sie folgendermaassen richtig interpretirt.

Die Dielectricitätsconstante ε eines Mediums ist definirt durch die Gleichungen:

$$\mathfrak{X} = \frac{\varepsilon X}{4\pi} \text{ etc.}$$

Sie wird experimentell gemessen durch das Verhältniss der Capacitäten eines Condensators, wenn einmal das Medium, ein zweites Mal das Vacuum sein Dielectricum bildet. Definition und Messung gelten also zunächst nur für diese Versuchsbedingungen, d. h. für statische Zustände, oder anders ausgedrückt, für „unendlich lange Schwingungsdauern". Für schnellere Schwingungen haben sie keinen physikalischen Sinn. Daraus folgt, dass das ν der Gleichung (179) als das ν_∞, d. h. als der Brechungsindex für unendlich lange Wellen aufzufassen ist.

Wir sehen also, dass die Dispersionserscheinungen nicht in der reinen Maxwell'schen Theorie enthalten sein können. Ehe wir indessen weiter gehen, wollen wir zunächst untersuchen, wie sich unsere bisherigen Betrachtungen umgestalten, wenn wir sie nicht auf einen vollkommenen Isolator, sondern auf einen leitenden Körper anwenden.

Electromagnetische Wellen in Halbleitern.

164. Von vornherein ist klar, dass in einem solchen Körper eine theilweise Absorption der ihn durcheilenden electromagnetischen Wellen eintreten

---

direct den Brechungsindex Hertz'scher Wellen mittelst grosser Hohlprismen für Wasser und Alcohol gemessen. Er findet

Wasser: $\nu = 8.9$; $\nu^2 = \varepsilon = 80$;
Alcohol: $\nu = 4.9$; $\nu^2 = \varepsilon = 24.1$

in Uebereinstimmung mit den directen Messungen der ε.

Man wird ferner erwarten dürfen, dass die Gleichung $\nu = \sqrt{\varepsilon}$ für Isolatoren von sehr geringer Dispersion gültig ist. Das ist in der That für Gase der Fall, wie Boltzmann (Experimentelle Bestimmung der Dielectricitätsconstante einiger Gase. Wien. Ber. **69**. p. 795. [1874]. Pogg. Ann. **155**. p. 407—422. [1873]) gezeigt hat. Er findet

	ν	$\sqrt{\varepsilon}$
Luft	1,000 294	1,000 295
Kohlensäure	1,000 449	1,000 473
Wasserstoff	1,000 138	1,000 132
Kohlenoxyd	1,000 340	1,000 345
Stickoxydul	1,000 503	1,000 497
Oelbildendes Gas . .	1,000 678	1,000 656
Sumpfgas	1,000 443	1,000 472

muss, was in den vollkommenen Isolatoren nicht der Fall war. Denn in diesen erzeugen die electrischen Kräfte nur Polarisationen bezw. dielectrische Verschiebungen, deren Entstehen und Vergehen, wie die Theorie zunächst annimmt, von keinerlei Reibungs- oder dergleichen Verlusten begleitet ist. Dagegen werden in leitenden Körpern ausser den Polarisationen auch Leitungsströme erzeugt, deren Energie sich in Joule'sche Wärme umsetzt. Nach dem Durchgang durch den leitenden Körper muss also die electromagnetische Welle geschwächt erscheinen.

Wir wollen darum nunmehr statt eines vollkommenen Isolators einen sog. Halbleiter betrachten, der nicht nur polarisirbar ist (d. h. eine endliche Dielectricitätsconstante besitzt) sondern auch eine endliche Leitfähigkeit hat.[1]) Offenbar müssen wir auf ihn die vollständigen Gleichungen (170) anwenden. Wir schreiben davon nur die erste hin, wobei wieder alles nur von z und t abhängig sei:

$$4\pi\sigma X + \varepsilon \frac{\partial X}{\partial t} = - c_0 \frac{\partial M}{\partial z}; \text{ etc.} \tag{180}$$

Die Gleichungen (180) lassen sich integriren durch complexe Ausdrücke:

$$X = \mathfrak{A} e^{i\frac{2\pi}{\tau}(t-pz)}, \text{ etc.} \tag{181}$$

worin auch die reciproke Geschwindigkeit p und die Amplitude $\mathfrak{A}$ complex sein kann. Daraus ergiebt sich:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = i\frac{2\pi}{\tau} X,$$

oder

$$X = \frac{\tau}{2\pi i}\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{i\tau}{2\pi}\frac{\partial X}{\partial t}.$$

Mit Hülfe dieser Beziehungen verwandeln sich (180) in:

$$(\varepsilon - 2\sigma\tau i)\frac{\partial X}{\partial t} = - c_0 \frac{\partial M}{\partial z}, \text{ etc.} \tag{182}$$

Vergleichen wir (182) mit (173_1), so sehen wir, dass wir die isotropen Körper (Halbleiter) genau so behandeln können, wie oben die durchsichtigen (vollkommenen Isolatoren), wenn wir nur überall in den Entwickelungen statt ε die complexe Grösse

$$\varepsilon' = (\varepsilon - 2\sigma\tau i) \tag{183}$$

einführen.

1) Vgl. Cl. Maxwell, Lehrb. d. Electr. u. d. Magn., deutsch von Weinstein. Berlin (1883), p. 553. — E. Cohn, Zur Electrodynamik d. Leiter. Wied. Ann. **45**. p. 54—61. (1892). — J. A. Goldhammer, Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn E. Cohn. Wied. Ann. **46**. p. 99—104 (1892). — P. Drude, Physik des Aethers. p. 547. Stuttgart, 1894. Lehrbuch der Optik. 2. Aufl. p. 338. Leipzig (1906), dem sich die Darstellung anschliesst.

Z. B. bekommen wir als Differentialgleichung einer ebenen, nach z sich fortpflanzenden X-Welle in dem absorbirenden Medium:

$$\frac{\varepsilon'}{c_0^2}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}. \tag{184}$$

Bilden wir aus (181) die Differentialquotienten, so erhalten wir:

$$\frac{\varepsilon'}{c_0^2} = p^2.$$

p ist complex, da ε' es ist. Wir setzen darum

$$p = \frac{a - ib}{c_0} \tag{185}$$

und fragen nach der physikalischen Bedeutung von a und b. (181) schreibt sich mit Benutzung von (185):

$$X = \mathfrak{A} e^{\frac{i2\pi}{\tau}\left(t - \frac{a}{c_0}z + \frac{ib}{c_0}z\right)}. \tag{186}$$

Wie in der analogen Entwickelung in § 133 erhalten wir die physikalische Bedeutung von X durch Addirung des conjugirten Ausdrucks auf der rechten Seite von (186). Setzen wir noch $c_0\tau = \lambda$, so wird:

$$X = 2\mathfrak{A}\cdot e^{\frac{-2\pi bz}{\lambda}}\cdot\cos 2\pi\left(\frac{t}{\tau} - a\frac{z}{\lambda}\right). \tag{187}$$

Daraus ersehen wir, dass $a = \nu =$ Brechungsindex,

$b = \varkappa =$ Extinctionsindex

des Mediums ist. Dann folgt (vergl. § 133):

$$\varepsilon - 2\sigma\tau i = \varepsilon' = c_0^2 p^2 = (\nu - i\varkappa)^2 = \nu^2 - \varkappa^2 - 2i\nu\varkappa = \mathfrak{n}^2,$$

und daraus

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \nu^2 - \varkappa^2,\\ \sigma\tau &= \nu\varkappa.\end{aligned} \tag{188}$$

Diese Gleichungen treten also für Halbleiter, d. h. für absorbirende Körper an die Stelle der Gleichung (179), und sie müssen genau wie diese Gleichung interpretirt werden. ε bedeutet in ihnen die aus statischen Experimenten bekannte Dielectricitätsconstante, σ die mit stationären oder langsam veränderlichen Strömen gemessene Leitfähigkeit. Denn nur für letztere Messungsmethode gilt die Maxwell'sche Definition der Leitfähigkeit (Ohm'sches Gesetz):

$$u = \sigma X;\ \text{etc.}$$

Für schnelle Schwingungen hat sie zunächst ebensowenig physikalischen Sinn, wie die Maxwell'sche Definition von ε. ν und $\varkappa$ der Gleichungen (188) sind also die uns bekannten ν_∞ und $\varkappa_\infty$ für unendlich lange Wellen.[1])

Unsere letzten Betrachtungen haben das wichtige Ergebniss gehabt, dass das Auftreten der complexen Grösse ε' an Stelle der Dielectricitätsconstanten ε auf Absorption der electromagnetischen Wellen hindeutet und dass man nach

---

1) Für Quecksilber und Licht von der Schwingungsdauer τ des Natriumlichtes ist z. B. $\sigma\tau = 20$, aber $\nu\varkappa = 8.6$, also kleiner. Vergleiche dazu § 312 ff.

In neuester Zeit haben Hagen und Rubens [Die optischen und electrischen Eigenschaften der Metalle. 75. Vers. D. Naturf. u. Aerzte, Kassel 1903. Phys. Zs. 4. p. 727—733 (1903). Zs. d. Ver. D. Ing. 47. p. 1325—1333 (1903). — Das Emissionsvermögen der Metalle für lange Wellen. Berl. Ber. (1903). p. 410—419. Verh. Phys. Ges. 5. p. 145—148 (1903). — Ueber Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem electrischen Leitvermögen. Drude's Ann. 11. p. 873—901 (1903). Berl. Ber. p. 269—277 und 410 (1903). Verh. Phys. Ges. 5. p. 113—118 und 145 (1903)] erwiesen, dass die Gleichungen (188) für Metalle schon von der Wellenlänge 4 μ an aufwärts erfüllt sind. Im Sinne der Theorie sind daher schon diese ultrarothen Wellen für Metalle als unendlich lang aufzufassen, d. h. der Einfluss der Molecüle kommt bei ihnen schon in diesem Gebiete nicht mehr in Betracht. Bei der Wichtigkeit dieses Ergebnisses für unsere Betrachtungen wollen wir kurz die Theorie der Hagen-Rubens'schen Messungen besprechen.

Wir erhalten aus (188):

$$\nu^2 = \frac{1}{2}\varepsilon + \sqrt{\frac{1}{4}\varepsilon^2 + \sigma^2\tau^2},$$

$$\varkappa^2 = -\frac{1}{2}\varepsilon + \sqrt{\frac{1}{4}\varepsilon^2 + \sigma^2\tau^2}.$$

Für sehr lange Wellen kann man $\frac{1}{4}\varepsilon^2$ gegen $\sigma^2\tau^2$ vernachlässigen, da die Leitfähigkeit der Metalle sehr gross ist. Für Wellen von 10 cm Länge ist z. B. für Quecksilber $\sigma^2\tau^2 = 9.10^{12}$, so dass ε vor der Grössenordnung 10^6 sein müsste, wenn man es nicht vernachlässigen dürfte. Also ist

$$\nu = \varkappa = \sigma\tau.$$

Nun ist die Reflexion an einer Metalloberfläche bei senkrechtem Einfall des Lichtes gegeben durch (vgl. § 331)

$$R = \frac{(\nu - 1)^2 + \varkappa^2}{(\nu + 1)^2 + \varkappa^2}.$$

Also folgt, wie zuerst Drude (Physik des Aethers, p. 574) abgeleitet hat:

$$R = 1 - \frac{2}{\sqrt{\sigma\tau}}.$$

Diese Formel haben Hagen und Rubens verificirt.

Vgl. dazu: M. Planck, Ueber die optischen Eigenschaften der Metalle für lange Wellen. Berl. Ber. p. 278—280 (1903). Metalloptik u. Maxwell'sche Theorie. ebd. p. 558—559 (1903). — E. Cohn, Metalloptik und Maxwell'sche Theorie. Berl. Ber. p. 538—542 (1903). Ueber die Maxwell'sche Theorie. Phys. Zs. 4. p. 619—624 (1903). — P. Drude, Bemerkungen zu der Arbeit von Hagen u. Rubens. Verh. phys. Ges. 5. p. 142—144 (1903). — H. A. Lorentz, On the emission and absorption by metals of rays of heat of great wavelengths. Proc. Amsterdam. 5. p. 666—685 (1903). Versl. Acad. Amsterdam, Afdeel. Natuurk. p. 787—807 (1903).

Formel (188) diese complexe Grösse durch Zerlegen in ihren reellen und imaginären Bestandtheil jederzeit auf den Brechungs- und Extinctionsindex des Mediums[1]) zurückführen kann. Dies Verfahren ist ganz analog dem in § 133 an dem „complexen Brechungsverhältniss" ausgeübten, und wird uns bei der weiteren Behandlung von Nutzen sein.

Die Dispersion in der electromagnetischen Lichttheorie.

165. Wir gehen nunmehr über zu der Frage, wie die Dispersion sich in der Maxwell'schen Theorie unter Beibehaltung ihrer Grundgleichungen darstellen lässt. Nach unsern bisherigen Ausführungen liegt es nahe, Folgendes anzunehmen. Wir haben gesehen, dass die Maxwell'schen Definitionen der electrischen Verschiebung und der electrischen Stromdichte in ponderablen Körpern zunächst nur für Ruhe- und stationäre Zustände gelten. Ob sie auch bei so schnellen Aenderungen der electrischen Kraft, wie bei den Lichtschwingungen, ihre Gültigkeit behalten, kann nur die Erfahrung entscheiden. Wir stellen darum die Behauptung auf, dass die Dispersionserscheinungen diese Gültigkeit verneinen, dass also die Gleichungen

$$\mathfrak{X} = \frac{\varepsilon}{4\pi} X; \text{ etc.} \qquad u_l = \sigma X; \text{ etc.} \tag{169}$$

(oder auch Gesammtstrom $u = \sigma X + \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t}$) durch andere ersetzt werden müssen.

Zu diesem Zwecke können wir verschiedene Wege einschlagen. Wir können z. B. fragen, ob ε und σ wirklich physikalische Constanten des Mediums sind, d. h. ob ε wirklich eine constante positive Zahl und σ wirklich eine constante positive Grösse von der Dimension $\left[\frac{L}{T}\right]$ sei, oder ob wir nicht beide als Functionen der Wellenlänge auffassen müssen. Wir können dann die Gleichungen (169) auch für Lichtschwingungen als gültig ansehen, wenn wir nur in ihnen die Functionen

$$\varepsilon = f(\lambda); \qquad \sigma = \varphi(\lambda) \tag{189}$$

so bestimmen, dass die Behandlung der Maxwell'schen Gleichungen zu einer richtigen Darstellung der Dispersion führt. Wir müssen uns dann aber klar machen, dass ε nicht mehr die Dielectricitätsconstante, σ nicht mehr die specifische Leitfähigkeit der reinen Maxwell'schen Theorie ist, sondern dass beide für jede Schwingungszahl nur die Coefficienten der Differentialgleichungen der Bewegung sind. Als

[1]) Natürlich gilt dies zunächst nur für solche Wellen, die practisch als unendlich lang anzusehen sind. Vgl. auch W. Gibbs, A comparison of the elastic and the electric theories of light with respect to the law of double refraction and the dispersion of colours. Sill. Journ. (3). **35.** p. 467—475. Journ. de phys. (2). **8.** p. 147—148.

solche können sie negativ so gut wie positiv, imaginär so gut wie reell sein.[1]) Wollen wir indessen den Namen für ε und σ beibehalten, so können wir (189) in Worten ausdrücken, indem wir sagen, dass die Dispersion in der electromagnetischen Lichttheorie sich darstellen lasse, wenn wir die Dielectricitätsconstante und den specifischen Widerstand als abhängig von der Schwingungsdauer betrachten.[2])

Wir können aber auch ε und σ von vornherein als absolute Constanten beibehalten, und die Gleichungen (169) durch Hinzufügung passender Glieder so umformen, d. h. also die Definition der electrischen Verschiebung und der Stromdichte so erweitern, dass derselbe Zweck erreicht wird. Beide Wege sind ohne physikalische Anschaulichkeit. Will man ihnen einen physikalischen Sinn beilegen, so muss man hinterher versuchen, die in ihnen auftretenen Coefficienten plausibel zu deuten.

Physikalisch anschaulich bleiben wir, wenn wir von bestimmten Vorstellungen über die Molecularvorgänge ausgehen. Wir können z. B. zwar ε und σ als absolute Constante betrachten, dabei aber annehmen, dass die electrische Verschiebung (das Moment der Volumeneinheit) bei schnellen Schwingungen nicht mehr proportional der electrischen Kraft ist, weil sich ihrer Ausbildung gewisse, von der Schwingungsdauer abhängige, im Bau der Molecüle begründete Hindernisse in den Weg stellen. Wir werden so zu folgender Vorstellung geführt: wir betrachten das Medium als ein Gemisch von Aether und Molecülen; letztere sollen Aggregate von Ionen (Electronen) sein, die mit unveränderlichen electrischen Ladungen behaftet sind, die infolgedessen unter dem Einflusse der electrischen Kräfte der Aetherschwingungen selber mitschwingen müssen und in diesen Schwingungen durch reibungsähnliche Vorgänge oder Ausstrahlung gedämpft werden; Leitungsströme schliessen wir aus. Das electrische Moment eines Paares entgegengesetzt gleich geladener Ionen ist dann wegen seiner Trägheit und wegen der Reibung nicht mehr proportional der electrischen Kraft.

Oder wir können schliesslich den Molecülen eine bestimmte electrische Leitfähigkeit zuschreiben und annehmen, dass unter dem Einflusse der electromagnetischen Aetherschwingungen in ihnen Resonanzschwingungen entstehen, wobei die Molecüle eine von ihrer Selbstinduction und Capacität abhängige Eigenschwingungsdauer haben sollen. Diese Schwingungen werden dann durch Joule'sche Wärme, eventuell auch durch Ausstrahlung gedämpft.

Wie sich die mathematische Behandlung des Problems und die Molecularvorstellungen im Speciellen gestalten, können wir erst bei der Besprechung der einzelnen Theorieen ersehen. Welches auch der Weg sei, den sie gehen, sie gelangen zu einem System von „Hauptgleichungen", bestehend aus den Max-

---

1) Periodische Vorgänge vorausgesetzt. Vgl. D. A. Goldhammer, Bemerkungen zu d. Abh. des Herrn Cohn „Zur Electrodynamik der Leiter." Wied. Ann. 46. p. 99—104 (1992).

2) Analog müssten wir mit μ verfahren, wenn wir dieses nicht von vornherein der Erfahrung entsprechend gleich 1 gesetzt hätten.

well'schen Gleichungen, und solchen von der Form der Gleichung einer gedämpften Schwingung. Die Behandlung ist dann ähnlich wie in der elastischen Theorie. Indessen ist der Gang der Untersuchung vielfach so complicirt und undurchsichtig, dass er sich, wenn er verständlich bleiben soll, nicht auf die in diesem Buche gebotene knappe Form bringen lässt. Wir müssen uns darum in verschiedenen Fällen mit Andeutungen begnügen und auf die Originalabhandlungen verweisen.

Das Problem lässt sich im Allgemeinen mathematisch so behandeln, dass man auf eine complexe von der Schwingungsdauer abhängige Grösse ε' geführt wird, welche die Stelle der Dielectricitätsconstanten in der reinen Maxwell'schen Theorie einnimmt. Durch Zerlegen derselben mittelst der Gleichung (188) erhalten wir dann unmittelbar die Dispersionsformeln, die mit denen der elastischen Theorie der Form nach übereinstimmen.

In den nun folgenden Specialdarstellungen wollen wir nicht den chronologischen Gang einhalten. Wir behandeln vielmehr zuerst die anschaulichsten, auf bestimmten Molecularannahmen beruhenden Theorieen. In diesen unterscheiden wir zwei Gruppen, nämlich: 1) die Theorieen, die von der Annahme schwingender geladener Theilchen ausgehen, und die wir auch Electronentheorieen nennen können; 2) die Theorieen, welche Schwingungen innerhalb der Substanz der Molecüle annehmen (Molecül-Leitungstheorieen). An diese schliessen wir dann die Besprechung der phänomenologischen Theorieen und behandeln schliesslich die Dispersionstheorie der Metalle.

b) Electronentheorieen.

Theorie von Helmholtz.

166. Bevor wir zur Besprechung der Helmholtz'schen Arbeit[1] übergehen, müssen wir einige Bemerkungen vorausschicken. Helmholtz beschäftigte sich bekanntlich in seinen letzten Lebensjahren insbesondere mit dem Problem, alle Erscheinungen in der Natur aus dem Princip der kleinsten Wirkung abzuleiten.[2] Im Jahre 1892 war ihm eine Fassung dieses Princips für die Electrodynamik[3] gelungen, aus der die Maxwell'schen Gleichungen sich in einfacher und eleganter Weise ergaben.

Bezeichnet F die potentielle, S die kinetische Energie eines Systems, so muss für jede wirkliche, mit den festen Bedingungen verträgliche Bewegung des Systems der Ausdruck

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} (F - S)\, dt = o \tag{190}$$

gelten.

---

1) H. v. Helmholtz, Electromagnetische Theorie der Farbenzerstreuung. Berl. Ber. p. 1093—1101 (1892). Wied. Ann. **48**. p. 389—405 (1893). Zusätze und Berichtigungen dazu. Wied. Ann. **48**. p. 723—726 (1893). Vorlesungen. Bd. V. Hamburg u. Leipzig (1897).

2) Leo Königsberger, Hermann von Helmholtz. III. p. 108 ff. Braunschweig 1903.

3) H. v. Helmholtz, Das Princip der kleinsten Wirkung in d. Electrodynamik. Berl. Ber. (1892), p. 459—479. Wied. Ann. **47**. p. 1—26 (1892).

Darin nennt Helmholtz

$$F - S = \Phi \tag{191}$$

das kinetische Potential.

Für ein Maxwell'sches Dielectricum mit den Dielectricitätsconstanten ε setzt Helmholtz:

$$\Phi = \Phi_e + \Phi_m + \Phi_{em}, \tag{192}$$

wo

$$\Phi_e = 4\pi \iiint \left\{ \frac{\mathfrak{X}^2 + \mathfrak{Y}^2 + \mathfrak{Z}^2}{2\varepsilon} \right\} dx\,dy\,dz; \tag{193 a}$$

$$\begin{aligned} \Phi_m = 4\pi \iiint \frac{1}{2\mu} \Bigg\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial y} \right)^2 + \\ + \left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial x} \right)^2 \Bigg\} dx\,dy\,dz; \end{aligned} \tag{193 b}$$

$$\Phi_{em} = \frac{4\pi}{c_0} \iiint \left\{ \mathfrak{U} \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} + \mathfrak{V} \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t} + \mathfrak{W} \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} \right\} dx\,dy\,dz; \tag{193 c}$$

darin sind $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, die Componenten des Vectorpotentials, die mit den magnetischen Momenten $\mathfrak{L}$, $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, zusammenhängen durch die Beziehungen:

$$\mathfrak{L} = \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial y}; \quad \mathfrak{M} = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial z}; \quad \mathfrak{N} = \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial x}. \tag{194}$$

Offenbar ist Φ_e die electrische Energie, Φ_m die magnetische Energie, Φ_{em} sei als electromagnetische Energie bezeichnet.[1]) Wenn wir nunmehr an Φ die Variation nach $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$, $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ ausführen, so erhalten wir sechs Gleichungen, und die Bedingung, dass diese gleich Null sind, liefert uns ohne weiteres die Maxwell'schen Gleichungen.

Diese Methode wendet Helmholtz nun auch in seiner Dispersionstheorie an. Er hält sie für zweckmässig, da man — gegenüber der Methode, die Hauptgleichungen auf Grund bestimmter Molecularvorstellungen aufzubauen — dadurch vor dem Übersehen einzelner nothwendig vorhandener Gegenwirkungen in dem verwickelten Spiel der Kräfte geschützt, und die Anzahl der unabhängigen Hypothesen von zweifelhafter Richtigkeit vermindert werde. Helmholtz gelangt indessen zu einem von der üblichen Form abweichenden Werte für Φ_e, und damit zu einer abweichenden Form der Maxwell'schen Gleichungen und der Dispersionsformeln. Wir werden darum im Interesse des Zusammenhanges mit späteren Theorieen im Text eine Fassung der Helmholtz'schen Theorie geben, welche sich aus der üblichen Form für Φ_e ergiebt, und in Anmerkungen auf die Helmholtz'schen Originalformen hinweisen.[2])

---

1) Für Isolatoren im Maxwell'schen Sinne ist $\Phi_{em} = -2\Phi_m$, so dass $\Phi = \Phi_e - \Phi_m$ wird, und demnach Φ_e die Rolle der potentiellen, Φ_m die Rolle der kinetischen Energie spielt.

2) Vgl. auch die Bemerkungen Heaviside's (Electromagnetic Theory. London 1899. II. p. 507—517), deren satirische Schärfe nicht immer ihrer Richtigkeit entspricht Z. B. behauptet Heaviside, dass bei constantem ϑ (vgl. pag. 362, Anm. 1) keine Dispersionstheorie herauskommen könne, und dass bei Helmholtz die Constante m_0 die Dimension einer Dichtigkeit habe, was beides falsch ist.

Betrachten wir zunächst die Grundvorstellungen über den Aufbau des Mediums, von denen Helmholtz ausgeht. Er stellt sich das Medium vor als Gemisch eines continuirlichen (Maxwell'schen) Dielectricums mit Molecülen. Als ganzes (zusammen mit den Molecülen) betrachtet, möge dies Medium die Dielectricitätsconstante ε haben. Dem Dielectricum für sich allein (ohne die eingebetteten Molecüle) wollen wir die Dielectricitätsconstante ε_0 zuschreiben.[1] Wollten wir annehmen, dass dies Dielectricum reiner Aether sei, dann wäre $\varepsilon_0 = 1$ zu setzen. Doch wollen wir der Allgemeinheit wegen zunächst das ε_0 beibehalten.

Wenn nun das Medium von electrischen Wellen durchzogen wird, so werden diese einen Einfluss auf die ponderablen Molecüle ausüben, und diesen Einfluss könnte man sich zunächst etwa folgendermaassen vorstellen.

Die Maxwell'sche Theorie ergiebt, dass in einem von electrischen Spannungen erfüllten Dielectricum Zug- und Druckkräfte auftreten, die im Stande sind, eingelagerte ponderable Körper zu bewegen. Indessen zeigt eine einfache Ueberlegung, dass diese Bewegungen nicht zur Erklärung der Dispersionserscheinungen herangezogen werden können. Denn diese Spannungen sind proportional den Quadraten der electrischen und magnetischen Kräfte des oscillirenden Dielectricums, und also für negative Werthe derselben in Grösse und Richtung gleich denen für positive. Sie würden deshalb während jeder Schwingungsperiode zweimal ihren grössten und kleinsten Werth erreichen, so dass sie in der Regel nicht Schwingungen der Körpertheilchen von der Länge einer einfachen Periode hervorbringen oder unterstützen können. Wir müssen darum andere Annahmen machen, die ein solches Mitschwingen bewirken.

Eine solche Annahme bietet sich dar, wenn wir im Einklang mit electrochemischen Anschauungen annehmen, dass die Molecüle des Mediums aus zwei mit einander verbundenen Ionen bestehen, deren eines eine positive, das andere eine negative Ladung e wahrer Electricität trägt. Diese Ladungen wollen wir uns starr mit den Ionen verbunden denken, so dass bei einer etwaigen Bewegung der Ionen ihre Geschwindigkeit gleich der ihrer Ladungen ist. Jedem Ionenpaar können wir dann ein electrisches Moment zuschreiben, das gleich dem Absolutwerth der Ladung e multiplicirt mit dem Abstande der beiden Ladungen ist.

Wenn nun innerhalb des Mediums in dem ein Ionenpaar umgebenden Dielectricum eine elektrische Kraft entsteht, so wird diese auf die Ladungen im entgegengesetzten Sinne einwirken und, wenn sie in die Verbindungslinie der Ionen fällt, die beiden Ionen in entgegengesetzten Richtungen zu verschieben streben, sie also auseinander- oder zusammenschieben. Fällt sie (im allgemeinsten Falle) nicht in die Richtung der Verbindungslinie, so wird sie diese zu drehen streben. Sie wirkt also als Kräftepaar, das freilich den

1) Helmholtz führt diese scharfe Unterscheidung nicht ein.

Schwerpunkt des Ionenpaares nicht verrücken kann, das aber durch die Zerrung und Drehung das electrische Moment des Paares verändert.

Wenn nun die electrische Kraft, wie bei den Lichtschwingungen, eine periodische ist, so übt sie Wirkungen auf das Ionenpaar aus, die in der That während jeder Undulationsperiode nur einmal wechseln, und darum Oscillationen von gleicher Periode, wie sie im Dielectricum stattfinden, an den wägbaren Theilchen hervorbringen können.

167. Soweit die Helmholtz'schen Grundvorstellungen. Wir wenden diese nunmehr an, um einen Ausdruck für das kinetische Potential Φ unseres Mediums aufzustellen, d. h. die Ausdrücke für Φ_e, Φ_m, Φ_{em} diesen Anschauungen anzupassen.

Zu diesem Zwecke gehen wir schrittweise vor und betrachten das Medium zuerst im Sinne Maxwell's, nämlich als continuirliches Dielectricum mit der Dielectricitätsconstanten ε. Dann wird sein Inhalt an electrischer Energie ohne Zweifel richtig dargestellt durch den Ausdruck (193a):

$$\Phi_e = 4\pi \iiint \left\{ \frac{\mathfrak{X}^2 + \mathfrak{Y}^2 + \mathfrak{Z}^2}{2\varepsilon} \right\} dx\,dy\,dz. \tag{193 a}$$

Wir wollen nun ε in zwei Theile zerlegen, die wir ε_0 und ϑ nennen, und schreiben:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \vartheta. \tag{195}$$

Dann schreiben sich die Componenten der electrischen Verschiebung (des electrischen Moments [1]):

$$\mathfrak{X} = \frac{(\varepsilon_0 + \vartheta)}{4\pi} X = \frac{\varepsilon_0 X}{4\pi} + \frac{\vartheta X}{4\pi}; \text{ etc.}$$

und unter Einführung der Bezeichnungen:

$$\mathfrak{X}_0 = \frac{\varepsilon_0 X}{4\pi}; \quad \mathfrak{x}_0 = \frac{\vartheta X}{4\pi}; \text{ etc.}$$

$$\mathfrak{X} = \mathfrak{X}_0 + \mathfrak{x}_0; \quad \mathfrak{Y} = \mathfrak{Y}_0 + \mathfrak{y}_0; \quad \mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}_0 + \mathfrak{z}_0. \tag{196}$$

Schreiben wir nun (193a) in der Form:

$$\Phi_e = \iiint \frac{\mathfrak{X}X + \mathfrak{Y}Y + \mathfrak{Z}Z}{2} dx\,dy\,dz$$

---

1) Helmholtz braucht für diese Grössen auch den Ausdruck „Polarisation", worunter man heute $\mathfrak{X} = \frac{(\varepsilon - 1) X}{4\pi}$; etc. versteht. Ferner setzt er in der Originalabhandlung $\mathfrak{X} = \varepsilon_0 X$; etc., also die Dielectricitätsconstante des Aethers gleich 4π.

und setzen (196) ein, so erhalten wir:

$$\Phi_e = 4\pi \iiint \left\{ \frac{\mathfrak{X}_0^2 + \mathfrak{Y}_0^2 + \mathfrak{Z}_0^2}{2\varepsilon_0} + \frac{\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2}{2\vartheta} \right\} dx\,dy\,dz. \quad (197)$$

Wir haben also den electrischen Energieinhalt des Mediums in zwei Theile zerlegt, und wir thun nunmehr den zweiten Schritt. Wir stellen uns das Medium in dem oben entwickelten Sinne vor als Mischung eines continuirlichen Maxwell'schen Dielectricums (von der Dielectricitätsconstanten ε_0) mit Ionenpaaren. Dann können wir folgende Hypothese machen. Wir fassen den Theil

$$4\pi \iiint \frac{(\mathfrak{X}_0^2 + \mathfrak{Y}_0^2 + \mathfrak{Z}_0^2)}{2\varepsilon_0} dx\,dy\,dz \quad (198)$$

als electrischen Energieinhalt des die Ionenpaare umgebenden Dielectricums auf, und die Grössen

$$\mathfrak{X}_0 = \frac{\varepsilon_0 X}{4\pi}; \text{ etc.} \quad (199)$$

als die Componenten des electrischen Moments in diesem Dielectricum. Offenbar wäre dann der Theil

$$4\pi \iiint \frac{(\mathfrak{x}_0^2 + \mathfrak{y}_0^2 + \mathfrak{z}_0^2)}{2\vartheta} dx\,dy\,dz \quad (200)$$

als potentielle Energie aufzufassen, welche in den durch die Einwirkung der electrischen Kraft verschobenen Ionenpaaren steckt. Wir können dann

$$\mathfrak{x}_0 = \frac{\vartheta X}{4\pi}; \text{ etc.} \quad (201)$$

die Componenten des electrischen Moments der Ionenpaare (bezogen auf die Volumeinheit) nennen, und ϑ als die „Dielectricitätsconstante der Ionenpaare" bezeichnen.[1])

---

1) Wie Helmholtz ausdrücklich hervorhebt, ist ϑ eine der ponderablen Materie zukommende Constante. Helmholtz schlägt also den zweiten der in § 165 geschilderten Wege ein, indem er nicht die Dielectricitätsconstante als Function der Wellenlänge annimmt, sondern festsetzt, dass die Bewegung der Ionen, und damit das electrische Moment durch äussere von der Schwingungsdauer abhängige Einflüsse modificirt werde. Wir heben dies ausdrücklich hervor, da man vielfach die Angabe findet, die electrische Dispersionstheorie sei nur möglich, wenn man eine von der Schwingungsdauer abhängige Dielectricitätsconstante annehme. Dies ist vielmehr nur eine der Möglichkeiten. Selbst Heaviside (vergl. p. 359, Anm. 2) ist in dieser Beziehung ein lapsus passirt. Er tadelt an der Helmholtz'schen Auffassung, dass er ϑ als Constante bezeichne, während doch mit constantem ϑ keine Dispersionstheorie möglich sei.

Wir erläutern dies durch eine Analogie. Wenn wir eine elastische Feder auf Schallwellen verschiedener Schwingungsdauer mit verschiedenen Ausschlägen reagiren sehen, so werden wir nicht behaupten, dass die elastische Kraft, die die Feder in die Ruhelage zurücktreibt, von der Schwingungsdauer abhängig sei, sondern wir werden nach andern Gründen suchen, wie sie z. B. im Resonanzprincip liegen.

Nach dieser Auffassung wären also die Momente $\mathfrak{X}_o$, $\mathfrak{Y}_o$, $\mathfrak{Z}_o$, $\mathfrak{x}_o$, $\mathfrak{y}_o$, $\mathfrak{z}_o$ proportional der electrischen Kraft, und dies würde der Maxwell'schen Theorie entsprechen, die ja in der That die electrischen Momente proportional der electrischen Kraft setzt.

Nun müssen wir aber Folgendes bedenken. Unsere bisherige Betrachtung gilt zunächst nur für Ruhezustand, oder für sehr langsame Veränderungen der electrischen Kraft. Sobald es sich indessen um schnelle Schwingungen handelt, müssen wir berücksichtigen, dass die Ionen träge Masse besitzen. Sie können darum unter dem Einflusse der electrischen Kraft nicht sofort ihre augenblickliche Gleichgewichtslage einnehmen, sondern sie werden um dieselbe oscilliren. Ausserdem müssen wir berücksichtigen, dass bei diesen Erschütterungen Wärmebewegungen in den schweren Massen zu Stande kommen können, d. h. allerlei unregelmässige Oscillationen, die bewirken, dass auf Kosten der electrischen Kraft eine Art Reibungsvorgang stattfindet, durch welchen Arbeitsäquivalente in Wärme umgeführt werden, d. h. also Lichtenergie absorbiert wird. Die Folge aller dieser hemmenden Einflüsse ist, dass das electrische Moment eines Ionenpaars im Bewegungszustande nicht proportional der jeweiligen electrischen Kraft sein kann. Nur im Ruhezustande, wo die hemmenden Einflüsse nicht vorhanden sind, dürfen wir diese Proportionalität annehmen.

Wir führen darum für die Componenten des electrischen Momentes der Ionenpaare im Ruhezustand und in der Bewegung verschiedene Bezeichnungen ein.[1] Für Ruhezustand sollen die Buchstaben $\mathfrak{x}_o$, $\mathfrak{y}_o$, $\mathfrak{z}_o$, und die Definitionen (201) gelten. Für Bewegungszustand sollen dagegen die Buchstaben $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ gelten. Von diesen $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ wissen wir zunächst nur, dass sie von den $\mathfrak{x}_o$, $\mathfrak{y}_o$, $\mathfrak{z}_o$ verschieden, und ganz sicher nicht proportional der electrischen Kraft sind.

Wie dem auch sei, jedenfalls können wir für Bewegungszustand einen (197) analogen Ausdruck Φ'_e für die electrische Energie bilden, indem wir annehmen, dass in jedem Moment

$$\Phi_e' = 4\pi \iiint \left\{ \frac{\mathfrak{X}_o^2 + \mathfrak{Y}_o^2 + \mathfrak{Z}_o^2}{2\varepsilon_o} + \frac{\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2}{2\vartheta} \right\} dx\,dy\,dz \tag{202}$$

sein soll. Diesen Ausdruck nehmen wir nun in das electrokinetische Potential hinein.[2]

1) Helmholtz führt diese Grössen direct durch Definition ein.

2) Wir können (worauf Herr Professor C. Runge mich freundlichst aufmerksam gemacht hat) den Ausdruck (202) auch folgendermaassen bilden. Wir denken uns den Zustand, wo die electrische Feldstärke durch X, Y, Z gegeben ist, wo im Aether des Mediums die Polarisation $\mathfrak{X}_0$, $\mathfrak{Y}_0$, $\mathfrak{Z}_0$ herrscht, und die Ionen die Momente $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ haben, auf folgende Weise successive hergestellt. Wir denken uns zunächst die Momente $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ auf Null gehalten, und lassen die Kräfte X, Y, Z allmählich von Null auf ihre Werthe anwachsen. Dazu ist die Arbeit

$$\iiint \frac{X\mathfrak{X}_o + Y\mathfrak{Y}_o + Z\mathfrak{Z}_o}{2}\, dx\,dy\,dz = 4\pi \iiint \frac{\mathfrak{X}_o^2 + \mathfrak{Y}_o^2 + \mathfrak{Z}_o^2}{2\varepsilon_o}\, dx\,dy\,dz \tag{203}$$

Für Φ'_m und Φ'_{em} setzen wir wie in (193b und c):

$$\Phi_m' = 4\pi \iiint \frac{1}{2\mu}\left\{\left(\frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial y}\right)^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{V}}{\partial x}\right)^2\right\} dxdydz; \tag{206}$$

$$\Phi'_{em} = \frac{4\pi}{c_0}\iiint\left\{\mathfrak{U}\,\frac{\partial(\mathfrak{X}_0 + \mathfrak{x})}{\partial t} + \mathfrak{V}\,\frac{\partial(\mathfrak{Y}_0 + \mathfrak{y})}{\partial t} + \mathfrak{W}\,\frac{\partial(\mathfrak{Z}_0 + \mathfrak{z})}{\partial t}\right\} dxdydz. \tag{207}$$

---

nöthig, die sich als potentielle Energie in dem Aether aufspeichert. Jetzt denken wir uns die Kräfte X, Y, Z festgehalten, und lassen $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ auf ihren Betrag anwachsen. Um nun die dabei geleistete Arbeit zu berechnen, stellen wir folgende Ueberlegung an.

Wir wissen, dass im Bewegungszustande die Beziehungen

$$\mathfrak{x} = \frac{\vartheta X}{4\pi}; \text{ etc.}$$

oder auch

$$X = \frac{4\pi\mathfrak{x}}{\vartheta}; \text{ etc.}$$

nicht mehr gelten. Wir wollen darum die Differenzen

$$\left(X - \frac{4\pi\mathfrak{x}}{\vartheta}\right); \text{ etc.}$$

als Restbetrag der gesammten X-Kraft (etc.) auffassen, der nicht zur Erzeugung des electrischen Momentes der Ionenpaare, sondern zur Ueberwindung der hemmenden Einflüsse der Trägheit und der Reibung Verwendung findet. Mit andern Worten, wir können uns X (etc.) in zwei Bestandtheile

$$\left(X - \frac{4\pi\mathfrak{x}}{\vartheta}\right) + \frac{4\pi\mathfrak{x}}{\vartheta}; \text{ etc.}$$

zerlegt denken, von denen uns nur der zweite interessirt, insofern er potentielle Energie der Verschiebung der Ionenpaare liefert. Diese potentielle Energie ist offenbar

$$4\pi\iiint\frac{(\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2)}{2\vartheta}\,dxdydz. \tag{204}$$

Addiren wir nun (203) zu (204), so bekommen wir denselben Ausdruck für Φ_e' wie oben (202).

Diese Ableitung des Herrn Runge benutzt denselben Gedankengang, der Helmholtz zu einem anderen, häufig kritisierten Werthe von Φ'_e führt. Um dies zu verstehen, müssen wir bedenken, dass in der Runge'schen Ableitung X Y Z die gesammte electrische Kraft im Aether des Mediums, einschliesslich der von der depolarisirenden Wirkung der verschobenen Ionen herrührenden Gegenkraft bedeutet. Wenn wir die Forderung stellen, X Y Z solle bei wachsenden $\mathfrak{x}$ $\mathfrak{y}$ $\mathfrak{z}$ constant bleiben, so müssen wir die schwächende Wirkung dieser Gegenkraft aufheben, indem wir dem Medium von aussen Energie zuführen und dadurch X Y Z und damit (203) immer auf demselben Werthe erhalten. Der Betrag dieser Energie lässt sich aber nicht ohne Weiteres angeben, und diese Schwierigkeit vermeidet der Helmholtz'sche Gedankengang, worauf mich Herr G. A. Schott freundlichst aufmerksam gemacht hat.

In das kinetische Potential gehören nun noch hinein Ausdrücke für die lebendige Kraft der Ionen und für die Reibung.

Da wir die electrische Ladung der Ionen starr mit diesen verbunden denken, so ist die Geschwindigkeit eines Ions gleich der Geschwindigkeit seiner Ladung, und somit die Geschwindigkeit des Ions proportional der zeitlichen Veränderung des electrischen Moments, d. h. also die Componenten der Geschwindigkeit sind proportional den Grössen $\frac{\partial \mathfrak{x}}{dt}, \frac{\partial \mathfrak{y}}{dt}, \frac{\partial \mathfrak{z}}{dt}$.

Wir können darum die lebendige Kraft der Ionen eines Volums setzen

$$R = \frac{1}{2}\iiint m_0 \left\{\left(\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t}\right)^2\right\} dx\,dy\,dz, \tag{208}$$

Helmholtz bildet nämlich die Arbeit der Kräfte $\left(X - \frac{4\pi\mathfrak{x}}{\vartheta}\right)$ etc. mittelst des Ansatzes

$$\left\{\left(X - \frac{4\pi\mathfrak{x}}{\vartheta}\right) d\mathfrak{x} + \left(Y - \frac{4\pi\mathfrak{y}}{\vartheta}\right) d\mathfrak{y} + \left(Z - \frac{4\pi\mathfrak{z}}{\vartheta}\right)\right\} d\mathfrak{z} =$$

$$= d\left\{\left(X\mathfrak{x} + Y\mathfrak{y} + Z\mathfrak{z}\right) - \frac{4\pi}{2\vartheta}\left(\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2\right)\right\}$$

zu

$$4\pi\iiint\left(\frac{\mathfrak{X}\mathfrak{x} + \mathfrak{Y}\mathfrak{y} + \mathfrak{Z}\mathfrak{z}}{\varepsilon_0} - \frac{\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2}{2\vartheta}\right) dx\,dy\,dz\,. \tag{204a}$$

und zieht diesen Betrag von der Grösse

$$4\pi\iiint\frac{\mathfrak{X}^2 + \mathfrak{Y}^2 + \mathfrak{Z}^2}{2\varepsilon_0}\,dx\,dy\,dz \tag{204b}$$

ab. So erhält er

$$\Phi'_e = 4\pi\iiint\left\{\frac{\mathfrak{X}^2 + \mathfrak{Y}^2 + \mathfrak{Z}^2}{2\varepsilon_0} - \frac{\mathfrak{X}\mathfrak{x} + \mathfrak{Y}\mathfrak{y} + \mathfrak{Z}\mathfrak{z}}{\varepsilon_0} + \frac{\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2 + \mathfrak{z}^2}{2\vartheta}\right\} dx\,dy\,dz. \tag{205}$$

Dies Verfahren ist nur verständlich, wenn man annimmt, dass Helmholtz Folgendes im Auge hatte. Die Arbeit der Kräfte $\left(X - \frac{4\pi\mathfrak{x}}{\vartheta}\right)$ etc. tritt als kinetische Energie und Wärme in Erscheinung. Wir können nun die X Y Z so definiren, dass wir sie auch ohne Energiezufuhr von aussen constant halten können. Dann haben wir den Vortheil, dass sowohl der Zuwachs der Ionen an potentieller Energie, wie auch die Energie (204 a) ausschliesslich aus dem ursprünglich dem Aether des Mediums mitgetheilten Energievorrath (204 b) bestritten wird, und wir dürfen sagen, dass der Inhalt des Gesammtmediums an potentieller Energie im Endzustande gleich (204 b) minus (204 a) ist.

Unter diesen Umständen verstehen wir unter X Y Z die von aussen im Aether des Mediums erregte electrische Kraft, mit Ausschluss der von der depolarisirenden Wirkung der Ionen herrührenden Gegenkraft. Dann müssen wir aber ϑ so bemessen, dass die Kraft $\frac{4\pi\mathfrak{x}}{\vartheta}$ sowohl der quasielastischen Kraft der verschobenen Ionenpaare, wie auch der depolarisirenden Gegenkraft das Gleichgewicht hält. Ferner sind dann die Polarisationen $\mathfrak{X}$ $\mathfrak{Y}$ $\mathfrak{Z}$ in (204a 204b 205) nicht identisch mit unsern $\mathfrak{X}_0$ $\mathfrak{Y}_0$ $\mathfrak{Z}_0$. Sie bedeuten vielmehr diejenigen Polarisationen, die zu Anfang bei festgehaltenen Ionen herrschten, die aber im Endzustande infolge der depolarisirenden Wirkung der Ionen zurückgegangen sind. Sie sind also im weiteren Verlauf der Betrachtungen als reine Rechnungsgrössen zu behandeln. Wenn diese Deutung richtig ist, dann liegt der Fehler der Helmholtz'schen Originalarbeit, der zu unannehmbaren Formen der Maxwell'schen Gleichungen und der Dispersionsformeln führt, klar zu Tage. In dem Helmholtz'schen Ausdruck (207) für Φ_{em} dürfen nämlich die $\mathfrak{X}$ $\mathfrak{Y}$ $\mathfrak{Z}$ nur unser $\mathfrak{X}_0$ $\mathfrak{Y}_0$ $\mathfrak{Z}_0$ bedeuten, während sie bei Helmholtz mit den XYZ in (204 b), also mit den Rechnungsgrössen identisch sind.

wo m_0 proportional der Dichtigkeit der mit den Ladungen verbundenen ponderablen Materie ist.[1]) Dieser Ausdruck wird mit negativem Zeichen in Φ aufgenommen.

Die Reibungskräfte, deren Componenten (pro Volumeinheit) mit $-r_x$, $-r_y$, $-r_z$ bezeichnet werden mögen, setzen wir den Geschwindigkeiten der Ionen der Grösse nach proportional, aber von entgegengesetzter Richtung, und schreiben demgemäss:

$$r_x = k_0 \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t};$$

$$r_y = k_0 \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial t}; \tag{209}$$

$$r_z = k_0 \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial t},$$

wo k_0 eine positive Grösse ist. Der Einfluss der Reibungskräfte wird dann aus der Variation des kinetischen Potentials erhalten, wenn man darin den Ausdruck

$$R' = \int\int\int (r_x \mathfrak{x} + r_y \mathfrak{y} + r_z \mathfrak{z})\, dx\, dy\, dz \tag{210}$$

hinzufügt und bei der Variation die $r_x\ r_y\ r_z$ nicht mit variirt.

Also wird schliesslich:

$$\Phi = \Phi'_e + \Phi'_m + \Phi'_{em} - R + R'. \tag{211}$$

Wenn man nunmehr die Variation (190) nach den $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}, \mathfrak{U}, \mathfrak{V}, \mathfrak{W}, \mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$ ausführt, so erhält man 9 Gleichungen, deren Nullsetzung, wenn zugleich:

$$\frac{\varepsilon_0}{\vartheta} = a^2; \quad \frac{\varepsilon_0\, m_0}{4\pi} = m'; \quad \frac{\varepsilon_0\, k_0}{4\pi} = k' \tag{212}$$

gesetzt wird, drei Gleichungstripel ergiebt, von denen wir nur die erste jedes Tripels anschreiben,

$$\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} = c_0 \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{Y}_0}{\varepsilon_0}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{Z}_0}{\varepsilon_0}\right)\right]; \tag{213a}$$

$$\frac{\partial (\mathfrak{X}_0 + \mathfrak{x})}{\partial t} = c_0 \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{N}}{\mu}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mu}\right)\right]; \tag{213b}$$

$$\mathfrak{X}_0 = a^2 \mathfrak{x} + m' \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} + k' \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}. \tag{213c}$$

Darauf, dass an Stelle von (205) richtiger der Ausdruck (202) zu setzen sei, hat zuerst Reiff (zur Dispersionstheorie, Wied. Ann. **55**. p. 82—94 1895) hingewiesen.

1) Die Dimension von m_0 ist $\frac{\text{Massendichtigkeit}}{(\text{electrische Dichte})^2}$.

2) Bei Helmholtz lauten diese Gleichungen:

$$\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} = c_0 \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{Y} - \mathfrak{y}}{\varepsilon_0}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{Z} - \mathfrak{z}}{\varepsilon_0}\right)\right]; \text{ etc.}$$

Führen wir wieder XYZ, statt $\mathfrak{X}_0\,\mathfrak{Y}_0\,\mathfrak{Z}_0$ und LMN ein, so schreiben sich die ersten beiden Tripel:

$$\mu \frac{\partial L}{\partial t} = c_0 \left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right);\ \text{etc.} \tag{214a}$$

$$4\pi \left[\frac{\varepsilon_0}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}\right] = c_0 \left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}\right);\ \text{etc.} \tag{214b}$$

Dies sind die Maxwell'schen Gleichungen. In dem zweiten Tripel desselben bedeutet bekanntlich die linke Seite die Dichte des Gesammtstroms, multiplicirt mit 4π. Dieser Gesammtstrom erscheint hier in zwei Theile zerlegt, nämlich in den Verschiebungsstrom $\frac{\varepsilon_0}{4\pi}\,\frac{\partial X}{\partial t}$ in dem die Ionenpaare umgebenden Dielectricum, und den Convectionsstrom $\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}$ der geladenen Ionen.

Das dritte Tripel stellt die gedämpfte Schwingung der Ionenpaare dar. Es lässt sich unter Benutzung der Relationen (212) schreiben:

$$X = \frac{4\pi}{\vartheta}\mathfrak{x} + m_0 \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} + k_0 \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t};\ \text{etc.} \tag{214c}$$

Multipliciren wie alle Glieder mit der Dichte der electrischen Ladung der Ionen e, und setzen das electrische Moment $\mathfrak{x}$ der Ionen gleich e mal der gegenseitigen Verschiebung x der Ionen eines Paares, so bekommen wir,

$$m_0\, \mathrm{e}^2 \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{\vartheta}\mathrm{e}^2 x + \mathrm{e}X - k_0\, \mathrm{e}^2 \frac{\partial x}{\partial t};\ \text{etc.} \tag{215}$$

$$\frac{\partial(\mathfrak{X}+\mathfrak{x})}{\partial t} = c_0 \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathfrak{N}}{\mu}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mu}\right)\right];\ \text{etc.}$$

$$\mathfrak{X} = a^2\mathfrak{x} + m' \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} + k' \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t};\ \text{etc.}$$

wo gesetzt würde:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_0}{\vartheta} + 1\right) = a^2;\quad \frac{\varepsilon_0 m_0}{8\pi} = m';\quad \frac{\varepsilon_0 k_0}{8\pi} = k'$$

Daraus folgt für Ruhezustand:

$$\mathfrak{X} = a^2\mathfrak{x} = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_0}{\vartheta} + 1\right)\cdot\frac{\vartheta X}{4\pi} = \frac{\varepsilon_0 X}{8\pi} + \frac{\vartheta X}{8\pi},$$

während unsere Darstellung

$$\mathfrak{X}_0 = a^2\mathfrak{x} = \frac{\varepsilon_0}{\vartheta}\cdot\frac{\vartheta X}{4\pi} = \frac{\varepsilon_0 X}{4\pi},$$

ergiebt.

Berücksichtigen wir, dass $m_o\,e^2$ die Dimension einer Massendichtigkeit hat, so können wir diese Gleichung auch so deuten:

Die linke Seite stellt die auf die Ionen wirkende beschleunigende Kraft dar. Sie setzt sich zusammen aus einer quasielastischen Kraft $-\frac{4\pi\,e^2 x}{\vartheta}$, einer durch das electrische Feld hervorgebrachten ponderomotorischen Kraft $e\,X$, und einer der Geschwindigkeit proportionalen Reibungskraft $-k_o\,e^2\frac{\partial x}{\partial t}$. Wir werden hierauf bei der Besprechung anderer Theorieen zurückkommen.

Wir sehen also, dass die Hauptgleichungen gebildet werden durch die Maxwell'schen Gleichungen und durch ein drittes Tripel, das die Schwingungen der Ionenpaare in ihrer Abhängigkeit von den äusseren Kräften darstellt. Dieses Tripel tritt bei schnellen Schwingungen an die Stelle der nur für Ruhezustand gültigen Beziehungen $\mathfrak{X}=\frac{\varepsilon X}{4\pi}$ etc. Wir hätten es auch direkt aus Vorstellungen über die Molecularvorgänge heraus aufbauen können (wie es Reiff und Drude später in der That gethan haben), aber Helmholtz hat aus den oben angeführten Gründen diesen umständlichen Weg der Ableitung für sicherer gehalten.

168. Die Integration wollen wir wieder vereinfachen, indem wir ebene, nach z sich fortpflanzende Wellen betrachten, wobei die electrische Kraft in die x-Achse, die magnetische in die y-Achse falle. Dann reduciren sich die Gleichungen auf:

$$\frac{\partial\mathfrak{M}}{\partial t}=-c_o\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{X}_o}{\varepsilon_o}\right); \tag{216a}$$

$$\frac{\partial(\mathfrak{X}_o+\mathfrak{x})}{\partial t}=-c_o\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mu}\right); \tag{216b}$$

$$\mathfrak{X}_o=a^2\mathfrak{x}+m'\frac{\partial^2\mathfrak{x}}{\partial t^2}+k'\frac{\partial\mathfrak{x}}{\partial t}. \tag{216c}$$

Wir setzen $\mu=1$, und nehmen als Integrale:

$$\begin{aligned}\mathfrak{X}_o&=\mathfrak{A}e^{in(t+pz)};\\ \mathfrak{M}&=\mathfrak{A}'e^{in(t+pz)};\\ \mathfrak{x}&=A\cdot e^{in(t+pz)};\end{aligned} \tag{217}$$

wo $n=\frac{2\pi}{\tau}$ die Schwingungszahl bedeutet, und die reciproke Geschwindigkeit p complex sein kann. Setzen wir die Differentialquotienten in (216) ein, so ergeben sich die Bedingungsgleichungen:

$$\frac{\mathfrak{A}'}{c_0} = -\frac{p}{\varepsilon_0}\mathfrak{A};$$

$$\frac{\mathfrak{A} + A}{c_0} = -p\mathfrak{A}'; \tag{218}$$

$$\mathfrak{A} = a^2 A - m'n^2 A + in\,k'A.$$

Aus der dritten Gleichung (218) folgt:

$$\frac{A}{\mathfrak{A}} = h = \frac{1}{a^2 - m'n^2 + in\,k'}. \tag{219}$$

Führen wir h in die beiden ersten Gleichungen (218) ein und multipliciren beide Seiten der beiden Gleichungen mit einander, so fällt der Factor $\mathfrak{A}\mathfrak{A}'$ weg, und wir bekommen:

$$p^2 = \frac{\varepsilon_0}{c_0^2}\left(1 + h\right). \tag{220}$$

p ist complex und wir können gemäss der Betrachtung in § 133 und 164 setzen:

$$p = \frac{\nu - i\varkappa}{c_0} = \frac{\mathfrak{n}}{c^0}.$$

Wir bekommen dann aus (220) die complexe Dispersionsformel:

$$\mathfrak{n}^2 = (\nu - i\varkappa)^2 = \varepsilon_0(1 + h) = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_0}{a^2 - m'n^2 + ink'}. \tag{221}$$

Aus (216c) folgt leicht, dass $\tau_m{}^2 = \frac{4\pi^2 m'}{a^2}$ ist (τ_m die Eigenschwingungsdauer der Ionenpaare, wenn sie sich ohne Reibung und ohne Einwirkung einer electrischen Kraft bewegen würden).

Setzen wir ferner:

$$n = \frac{2\pi}{\tau}; \qquad \tau = \frac{\lambda}{c_0}; \qquad \frac{k'\tau_m^2}{2\pi m'} = g, \tag{222}$$

berücksichtigen (212) und trennen das Reelle vom Imaginären, so bekommen wir die Dispersionsformeln:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_0 = \frac{\vartheta\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \tag{223}$$

$$2\nu\varkappa = \frac{\vartheta g\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}. \tag{224}$$

Nehmen wir nun $\varepsilon_0 = 1$, d. h. identificiren wir das die Ionenpaare umhüllende Dielectricum mit dem reinen Aether, so werden diese Dispersionsgleichungen mit den Ketteler'schen (157a, 157b) identisch. [1])

Für unendlich lange Wellen ($n = o$; Ruhezustand) folgt aus (221):

$$\nu_\infty^2 = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{1}{a^2}\right) = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{\vartheta}{\varepsilon_0}\right) = \varepsilon_0 + \vartheta = \varepsilon, \tag{225}$$

also in der That das Quadrat des Brechungsindex gleich der Dielectricitätsconstanten des Gesammtmediums. [2])

Ferner wird für unendlich kleine Wellen:

$$\nu_0 = 1.$$

Nimmt man mehrere Gattungen von Ionenpaaren an, so muss man jeder Gattung ein Moment $\mathfrak{x}_m\ \mathfrak{y}_m\ \mathfrak{z}_m$ zuordnen und erhält schliesslich die Gleichungen (223, 224) in der Form mit dem Summenzeichen, wie die Ketteler'schen (157c, 157d).

---

1) Die Integration der Helmholtz'schen Originalgleichungen ergiebt:

$$\mathfrak{n}^2 = \varepsilon \frac{1+h}{1-h}.$$

Daraus folgt für $\varepsilon = 1$

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{\frac{2}{a^2}\lambda^2\left(\lambda^2\left(1-\frac{1}{a^2}\right)-\lambda^2_m\right)}{\left(\lambda^2\left(1-\frac{1}{a^2}\right)-\lambda^2_m\right)^2+g^2\lambda^2}; \quad 2\nu\varkappa = \frac{\frac{2}{a^2}\cdot g\lambda^3}{\left(\lambda^2\left(1-\frac{1}{a^2}\right)-\lambda^2_m\right)^2+g^2\lambda^2}.$$

Vgl. dazu E. Ketteler, Notiz betr. die Möglichkeit einer zugleich den elastisch-optischen, wie den electromagnetischen Principien entsprechenden Dispersionsformel. Wied. Ann. 49. p. 382—386 (1893).

2) Bei Helmholtz wird dagegen:

$$\nu_\infty^2 = \varepsilon \frac{1+\frac{1}{a^2}}{1-\frac{1}{a^2}} = \varepsilon \frac{\varepsilon + 3\vartheta}{\varepsilon - \vartheta}.$$

Darstellung der Helmholtz'schen Theorie durch Reiff und Drude.

169. Während Helmholtz seine Hauptgleichungen auf einem Umwege ableitet, lässt Reiff[1,2]) das Princip der kleinsten Wirkung beiseite und knüpft direct an die Helmholtz'schen Molecularvorstellungen an, aus denen er die Gleichung für die Schwingungen des Ionenpaares ableitet. Als weitere Hauptgleichungen nimmt er die Maxwell'schen. Ihre Integration liefert dann die Dispersionsformeln genau wie bei Helmholtz.

Dies Verfahren hat den Vorzug grosser Anschaulichkeit. Die Reiff'schen Betrachtungen sind dann von Drude[3]) (dessen Darstellung wir folgen wollen) in einigen Punkten modificirt worden.

Wir stellen uns die Molecüle vor als Aggregate positiv und negativ geladener Ionen (Electronen), die der Bedingung genügen, dass in einem Volumelement die Summe der positiven und negativen Ladungen gleich Null sei. Ferner wollen wir, im Gegensatz zu Helmholtz, der Allgemeinheit wegen die positiven und negativen Ionen getrennt betrachten und somit für sie getrennte Bewegungsgleichungen aufstellen. Wir stellen uns ferner vor, dass die Ionen in einem Isolator an gewisse Gleichgewichtslagen gebunden, in einem Leiter (Metall) dagegen völlig frei beweglich seien.

Wir betrachten zunächst einen Isolator und stellen zuerst die Bewegungsgleichung für die positiven Ionen auf. Der Leser wird im folgenden durch Vergleich leicht feststellen können, welche Grössen bei Reiff-Drude den Helmholtz'schen Begriffen entsprechen. Wir verweisen dazu auf Gleichung (215).

Sei e_1 die Ladung eines positiven Ions, m_1 seine Masse, x_1 seine Verschiebung aus der Gleichgewichtslage. Wenn dann eine äussere electrische Kraft X, wie z. B. die periodische electrische Kraft der Lichtwelle, auf das Ion wirkt, so muss seine Bewegungsgleichung die Form besitzen:

$$m_1 \frac{\partial^2 x_1}{\partial t^2} = e_1 X - \frac{4\pi e_1^2}{\vartheta_1} x_1 - k_1 e_1^2 \frac{\partial x_1}{\partial t}. \qquad (226)$$

Es ist nämlich $e_1 X$ die gesammte ponderomotorische Kraft, mit der die electrische Kraft auf das geladene Ion wirkt. Das zweite Glied rechts soll die quasielastische Kraft bezeichnen, mit der das Ion in seine Gleichgewichts-

---

1) Vgl. R. Reiff, Zur Dispersionstheorie. Wied. Ann. **55**. p. 82—94 (1895). Hier findet sich die ausführliche Durchrechnung.

2) R. Reiff, Wied. Ann. **55**. p. 83—94 (1895). Theorie molecular-electrischer Vorgänge. Freiburg i. B. bei J. C. B. Mohr (1896) 8° 193 S.

3) P. Drude, Lehrbuch der Optik. II. Aufl. Leipzig. Hirzel 1906. 8°. 237 S.

lage zurückgezogen wird. Der Factor e_1^2 ist zugesetzt, um anzudeuten, dass das Vorzeichen dieser Kraft vom Vorzeichen der Ladung abhängig ist. Das dritte Glied rechts bezeichnet die Reibungskraft; e_1^2 hat darin dieselbe Bedeutung wie im zweiten Glied; m_1, ϑ_1, k_1, sind positive Constanten. Die Bedeutung von ϑ_1 erkennt man, falls man die Gleichgewichtslage der Ionen unter der Wirkung der Kraft X bestimmt. Wenn nämlich x_1 von der Zeit t unabhängig ist, so folgt aus (226)

$$e_1 x_1 = \frac{\vartheta_1}{4\pi} X. \tag{227}$$

ϑ_1 giebt also die Leichtigkeit an, mit welcher die Ionen aus ihrer ursprünglichen Lage zu verschieben sind. Für Leiter ist $\vartheta_1 = \infty$.

Eine ganz analoge Gleichung gilt für die negativ geladenen Ionen:

$$m_2 \frac{\partial^2 x_2}{\partial t^2} = e_2 X - \frac{4\pi e_2^2}{\vartheta_2} x_2 - k_2 e_2^2 \frac{\partial x_2}{\partial t}. \tag{228}$$

Wenn wir mehrere Molecülgattungen annehmen, so entsprechen jeder Gattung zwei solche Gleichungen (226) und (228) mit besonderen Constanten m_m, ϑ_m, k_m.

Als weitere das Problem bestimmende Gleichungen nehmen wir die Maxwell'schen (170). In diesen bedeutet die linke Seite die Dichte u des Gesammtstromes multiplicirt mit 4π. Diesen Ausdruck für u müssen wir unsern Annahmen entsprechend umformen. Zunächst lassen wir das Glied $4\pi\sigma X$ weg, da wir Leitungsströme ausschliessen wollen. Der Gesammtstrom besteht dann aus zwei Theilen; nämlich:

1. Dem Verschiebungsstrom, wie er im freien Aether (ohne eingelagerte ponderable Molecüle) unter der Einwirkung einer Kraft X besteht. Seine Dichte ist

$$\frac{1}{4\pi} \frac{\partial X}{\partial t}; \tag{229}$$

2. Dem durch die Bewegung der Ionen hervorgerufenen Convectionsstrom. Bezeichnet N_1 die Anzahl positiver Ionen pro Volumeinheit, so ist die Dichte des durch ihre Bewegung repräsentirten Convectionsstromes offenbar

$$e_1 N_1 \frac{\partial x_1}{\partial t}. \tag{230a}$$

Ebenso folgt für die negativen Ionen die Stromdichte

$$e_2 N_2 \frac{\partial x_2}{\partial t}. \tag{230b}$$

Der gesammte Convectionsstrom ist also

$$\frac{\partial}{\partial t} (e_1 N_1 x_1 + e_2 N_2 x_2). \tag{231}$$

und die linke Seite der Maxwell'schen Gleichungen wird somit:

$$4\pi u = 4\pi \left\{\frac{1}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t}(e_1 N_1 x_1 + e_2 N_2 x_2)\right\}. \tag{232}$$

Da ferner die Ladungen e_1 und e_2 gleich, wenn auch entgegengesetzten Vorzeichens sind, folgt:

$$e_1 N_1 + e_2 N_2 = o. \tag{233}$$

Die weitere Behandlung unserer Grundgleichungen ist nun sehr einfach und elegant die folgende:

Wir setzen als Integrale von (226) und (228)

$$x_1 = A_1 e^{int}; \quad x_2 = A_2 e^{int}, \tag{234}$$

wo $n = \frac{2\pi}{\tau}$. (235)

Bilden wir die Differentialquotienten und setzen sie in (226) ein, so folgt:

$$e_1 x_1 \left(1 + in\frac{k_1 \vartheta_1}{4\pi} - n^2 \frac{m_1 \vartheta_1}{4\pi e_1^2}\right) = \frac{\vartheta_1}{4\pi} X$$

oder

$$e_1 x_1 = \frac{1}{4\pi} X \frac{\vartheta_1}{1 + in\frac{k_1 \vartheta_1}{4\pi} - n^2 \frac{m_1 \vartheta_1}{4\pi e_1^2}}. \tag{236}$$

Ebenso folgt aus (228) die Gleichung (236) mit dem Index 2.

Dadurch wird (232), und damit die linke Seite des Maxwell'schen Tripels:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t}\left\{1 + \frac{\vartheta_1 N_1}{1 + in\frac{k_1 \vartheta_1}{4\pi} - n^2 \frac{m_1 \vartheta_1}{4\pi e_1^2}} + \frac{\vartheta_2 N_2}{1 + in\frac{k_2 \vartheta_2}{4\pi} - n^2 \frac{m_2 \vartheta_2}{4\pi e_2^2}}\right\}$$

oder für m verschiedene Molecülgattungen:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t}\left\{1 + \sum_m \frac{\vartheta_m N_m}{1 + in\frac{k_m \vartheta_m}{4\pi} - n^2 \frac{m_m \vartheta_m}{4\pi e_m^2}}\right\} = \frac{\varepsilon'}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t}. \tag{237}$$

Die linke Seite der nicht modificirten Maxwell'schen Gleichungen lautete

$$\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t}.$$

Daraus ersehen wir, dass in unserer Theorie an die Stelle der Dielectricitätsconstanten ε eine complexe Grösse ε' tritt, die sich unter Einführung neuer Constanten

$$\vartheta_n N_m = \frac{1}{a_m^2}; \qquad \frac{k_m \vartheta_m}{4\pi} = \frac{k'_m}{a_m^2}; \qquad \frac{m_m \vartheta_m}{4\pi e_m^2} = \frac{m'_m}{a_m^2} \tag{238}$$

folgendermaassen schreibt:

$$\varepsilon' = 1 + \sum_m \frac{1}{a_m^2 - m'_m n^2 + i n k'_m}. \tag{239}$$

Das ist die Helmholtz'sche Gleichung (221), für m Gattungen von Ionenpaaren verallgemeinert und mit dem Werth $\varepsilon_0 = 1$. Denn nach den Ausführungen in § 164 dürfen wir jederzeit setzen:

$$\varepsilon' = \mathfrak{n}^2 = (\nu - i\varkappa)^2.$$

Unter Einführung vom λ_m und g wie in den Gleichungen (222) und von

$$\vartheta'_m = \vartheta_m N_m, \tag{240}$$

sowie nach Trennung des Reellen vom Imaginären bekommen wir dann wieder die reellen Dispersionsformeln:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \sum \frac{\vartheta'_m \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}; \tag{241 a}$$

$$2\nu\varkappa = \sum \frac{\vartheta'_m g \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}. \tag{241 b}$$

Für unendlich lange Wellen ist:

$$\varepsilon'_\infty = \varepsilon = 1 + \sum \frac{1}{a_m^2} = 1 + \Sigma \vartheta'_m. \tag{242}$$

Nach (227) und (236) können wir ϑ'_m die „Dielectricitätsconstante der m'ten Ionengattung“ nennen. Die Dielectricitätsconstante der Substanz ist somit gleich der Summe derjenigen des Aethers und aller Ionengattungen.

Schlussfolgerungen aus der Helmholtz'schen Theorie.

170. Wir entwickeln mit Drude aus den Formeln (241) unter Vernachlässigung des Reibungsgliedes in derselben Weise wie in § 143 die vierconstantige im Durchsichtigkeitsgebiet gültige Formel [1])

$$\nu^2 = 1 + \Sigma\vartheta'_r + \frac{\Sigma \vartheta'_v \lambda_v^2}{\lambda^2} + \frac{\Sigma \vartheta'_v \lambda_v^4}{\lambda^4} + \cdots - \lambda^2 \sum \frac{\vartheta'_r}{\lambda_r^2} - \lambda^4 \quad \frac{\vartheta'_r}{\lambda_r^4} - \cdots$$

$$= -e\lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}. \tag{243}$$

1) Die Constanten a, b, c und e haben hier dieselbe symbolische Bedeutung wie in Gleichung (105).

Darin ist das constante Glied

$$a = 1 + \Sigma\vartheta'_v \,, \tag{244}$$

wo $\Sigma\vartheta'_r$ die Summe der Dielectricitätsconstanten aller derjenigen Ionen bedeutet, deren Eigenschwingungen im Ultraroth liegen.

Ferner ist nach (242)

$$\varepsilon = 1 + \Sigma\vartheta'_m = 1 + \Sigma\vartheta'_r + \Sigma\vartheta'_v \,, \tag{245}$$

wo r sich auf das Roth bezieht. Also ist

$$\varepsilon - a = \Sigma\vartheta'_r . \tag{246}$$

Nun ist a das maassgebende Glied in der Dispersionsformel (243). Bei sehr geringer Dispersion können wir es nahezu mit ν^2 identificiren. Also können wir (246) folgendermaassen in Worten aussprechen:

Die Differenz zwischen der Dielectricitätsconstanten und ν^2 ist stets positiv und hat die Bedeutung der Summe der Dielectricitätsconstanten derjenigen Ionen, deren Eigenschwingungen im Ultraroth liegen. Hierdurch werden die Abweichungen von der ursprünglichen Maxwell'schen Formel $\nu^2 = \varepsilon$ erklärt.

Unter der Annahme, dass nur ein einziges Absorptionsgebiet im Ultraroth liegt, kann man die Lage desselben berechnen. Denn es ist nach (243):

$$e = \sum \frac{\vartheta'_r}{\lambda_r^2} \text{ oder für nur ein Absorptionsgebiet } \lambda_r:$$

$$e = \frac{\vartheta'_r}{\lambda_r^2} . \tag{247}$$

Aus (246) folgt dann

$$\lambda_r^2 = \frac{\varepsilon - a}{e} . \tag{248}$$

Z. B. ist für Wasser:

$$e = 0{,}0128 \cdot 10^8$$

$$\varepsilon - a = 77.$$

Also $$\lambda_r = 0{,}08 \text{ mm.},$$

was der Grössenordnung nach richtig ist.

Schreibt man unter Vernachlässigung von $\varkappa$ und des Reibungsgliedes die Formel (241) für durchsichtige Körper folgendermaassen:

$$
\begin{aligned}
\nu^2 &= 1 + \sum \frac{\vartheta'_m}{1 - \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2} \\
&= 1 + \Sigma \vartheta'_m + \sum \frac{\vartheta'_m \lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} \qquad (249) \\
&= b^2 + \sum \frac{M}{\lambda^2 - \lambda_m^2}
\end{aligned}
$$

und berechnet nach dieser Dispersionsformel die Constanten für gut durchsichtige Körper, so soll offenbar die Constante

$$b^2 = 1 + \Sigma \vartheta'_m = \varepsilon \qquad (250)$$

sein. Anwendungen dieser Formel besprechen wir später.

Drude bemerkt ausdrücklich, dass die aus (246) gezogene Schlussfolgerung sich nicht umkehren lässt. Auch wenn $\varepsilon - a$ nahezu Null ist, brauchen Absorptionen nicht ausgeschlossen zu sein. Vielmehr ist nur $\Sigma \vartheta'_r$ sehr klein, d. h. die Dielectricitätsconstanten der Ionengattungen, deren Eigenschwingungen im Ultraroth liegen, sind sehr klein. Trotzdem kann aber für ihre Eigenschwingungsdauer merkliche Absorption eintreten, da hier der Einfluss des Reibungsgliedes gross wird. Mit anderen Worten: der Einfluss dieser Absorptionsglieder auf die Dispersion erstreckt sich nicht weit in die Ferne. Ein solches Verhalten zeigen z. B. einige Kohlenwasserstoffe (vergl. § 275), bei denen $\varepsilon - a = o$ nahezu erfüllt ist, trotzdem aber Absorption im Ultraroth auftritt.

171. Wir ziehen aus der Gleichung (249)

$$\nu^2 - 1 = \sum \frac{\vartheta_m N_m}{1 - \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2} \qquad (249)$$

eine wichtige Folgerung. Da die Ionen- bezw. Electronenzahl N_m proportional der Dichte der Substanz ist, folgt das bekannte Newton'sche Gesetz:

$$\nu^2 - 1 \text{ prop. der Dichte.} \qquad (250)$$

Dieses Gesetz ist aber nach den bisherigen Beobachtungen viel weniger genau erfüllt, als das Lorenz-Lorentz'sche:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \text{ prop. der Dichte.} \qquad (251)$$

Wir kommen hierauf noch zurück.

172. Wenn wir annehmen, dass die Ladung e der Helmholtz'schen Ionen eine unveränderliche Grösse, das sogenannte electrische Elementar-

quantum sei, so spielen diese Ionen dieselbe Rolle, wie die Electronen der consequenten Electronentheorie. Wenn wir auch die Anschauungen der Electronentheorie erst weiter unten ausführlich besprechen werden, so wollen wir aus Zweckmässigkeitsgründen schon hier einige Betrachtungen über die Helmholtz'sche Theorie wiedergeben, die nur vom Standpunkte der consequenten Electronentheorie zu verstehen sind. Wir wollen also im Sinne dieser Theorie die Elementarquanta als selbständige Existenzen (electrische Atome oder Electronen) betrachten, und um gleich ein anschauliches Bild zu haben, ein Helmholtz'sches Ion auffassen als ein ponderables Atom, das mit einem oder mehreren Electronen verkettet ist. Die Masse der Electronen sei ponderabler und electromagnetischer, oder nur electromagnetischer Natur.

Nach dieser Auffassung würden die Electronen diejenigen schwingenden Theilchen sein, welche die Dispersion hervorrufen. Wie ein Blick auf Formel (226) lehrt, lässt sich das Verhältniss von e zur Masse m dieser Theilchen aus den Constanten der Dispersionsformeln berechnen. Wenn nun, wie die Electronentheorie annimmt, diese schwingenden Electronen identisch sind mit den aus anderen Erscheinungen, z. B. aus den Kathodenstrahlen bekannten, so muss $\frac{e}{m}$ denselben Werth haben, wie für (langsame) Kathodenstrahlen. Wir können uns dann weiter fragen, ob nicht etwa auch die ponderablen Atome selbst mitschwingen und zur Erklärung der Dispersionserscheinungen herangezogen werden müssen. In diesem Falle hätten wir uns das Atom als positiv geladen und mit negativen Electronen verbunden zu denken. Wir könnten es dann identificiren mit dem electrolytischen Ion, für welches das Verhältniss $\frac{e}{m}$ aus der Electrolyse bekannt ist.

Auf diese Fragen suchen verschiedene Autoren eine Antwort zu geben, die bei dem geringen brauchbaren experimentellen Material zwar nur eine bedingte sein kann, die aber doch zu sehr interessanten Resultaten führt und zu gründlicher Erforschung des Gegenstandes anreizt. Zu nennen sind Lorentz[1]), Walker[2]), Schuster[3]), Reiff[4]), insbesondere aber Drude[5]), dem wir eine eingehende Untersuchung verdanken, auf die wir nunmehr eingehen wollen.

173. Wir schicken voraus, dass aus Messungen an Kathodenstrahlen[6]), wenn e in electromagnetischen Einheiten gemessen wird, sich ergiebt

$$\frac{e}{m} = 1.878 \cdot 10^7. \tag{252}$$

---

1) Vergl. § 177.

2) G. W. Walker, On the theory of refraction in gases. Phil. Mag. (6) **6**. p. 464—494 (1903).

3) A. Schuster, On the number of electrons conveying the conduction currents in metals. Phil. Mag. (6) **7**. p. 151—156 (1904).

4) Vergl. § 169. Wied. Ann. **55**. p. 82—94 (1895).

5) P. Drude, Optische Eigenschaften und Electronentheorie. Drude's Ann. **14**. p. 677—726, 936—961 (1904); vergl. auch John Koch, Bestimmung der Brechungsindices des Wasserstoffs, der Kohlensäure und des Sauerstoffs im Ultraroth. Drude's Ann. **17**. p. 658—674 (1905).

6) Vergl. u. a. W. Kaufmann, Ueber die Constitution des Electrons. Drude's Ann. **19**. p. 487—553 (1906).

Für ein electrolytisches Atom Wasserstoff (Masse m_H) ergiebt sich

$$\frac{e}{m_H} = 9660. \tag{253}$$

Also ist

$$\frac{m_H}{m} = 1930, \tag{254}$$

d. h., die Masse eines Atoms H ist 1930 mal grösser als die eines im Kathodenstrahl bewegten Electrons.

Wir schreiben nun die Dispersionsformel (249) für den durchsichtigen Theil des Spectrums in der Form

$$\nu^2 = 1 + \sum \frac{\vartheta_m N_m \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}, \tag{255}$$

oder umgeformt

$$\nu^2 = 1 + \Sigma N_m \vartheta_m + \sum \frac{\vartheta_m N_m \lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}, \tag{256}$$

wo

$$\lambda_m^2 = \frac{\pi m_m \vartheta_m}{e_m^2} \tag{257}$$

ist.

Vergleichen wir (256) mit der aus der Sellmeier-Ketteler-Helmholtz'schen Theorie fliessenden Formel

$$\nu^2 = b^2 + \sum \frac{M_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}, \tag{258}$$

die von Paschen und Rubens und Nichols (vgl. § 258 ff.) an verschiedenen Substanzen geprüft worden ist.

Wir sehen, dass:

$$b^2 = 1 + \Sigma N_m \vartheta_m; \qquad M_m = N_m \vartheta_m \lambda_m^2 \tag{259}$$

ist. Aus (257) und (259) ergiebt sich dann, dass

$$\frac{M_m}{\lambda_m^4} = \frac{1}{\pi} \frac{e_m^2 N_m}{m_m}. \tag{260}$$

Dieselbe Beziehung lässt sich aus der Lorentz'schen und der Planck'schen Theorie ableiten (§ 177—182).

Nach (233) darf ein mit Electronen verbundenes Molecül keine freien Ladungen enthalten, d. h. es muss stets gelten

$$\Sigma e_m N_m = 0. \tag{261}$$

Dann folgt aus (260) und (261), dass stets gelten muss

$$\sum \frac{M_m}{\lambda_m^4} \cdot \frac{m_m}{e_m} = 0. \tag{262}$$

Nun lässt sich die Dispersion des Flussspaths durch 2 Glieder der Σ in (258), d. h. also mit einem ultrarothen (Index r) und einem ultravioletten (Index v) Absorptionsstreifen darstellen. Die Constanten sind dann:

$$b^2 = 6{,}09\,, \quad M_r = 5.099 \cdot 10^{-5}\, cm^2\,, \quad M_v = 0{,}612 \cdot 10^{-10}\, cm^2\,,$$

$$\lambda_r^2 = 1{,}258 \cdot 10^{-5} \cdot cm^2, \quad \lambda_v^2 = 0{,}888 \cdot 10^{-10}\, cm^2\,.$$

Daraus ergiebt sich:

$$\frac{M_r}{\lambda_r^4} = 3{,}23 \cdot 10^{+5}, \quad \frac{M_v}{\lambda_v^4} = 0{,}778 \cdot 10^{+10}.$$

Aus (262) folgt dann:

$$3.23 \cdot 10^{+5} \frac{m_r}{e_r} + 0{,}778 \cdot 10^{+10} \frac{m_v}{e_v} = o, \text{ oder}$$

$$\frac{e_v : m_v}{e_r : m_r} = -\frac{3{,}23}{0{,}778}\, 10^5\,.$$

Dies bedeutet: das $\frac{e}{m}$ der an den ultravioletten Eigenschwingungen beteiligten Electronen hat entgegengesetztes Vorzeichen und ist viel grösser, als das $\frac{e}{m}$ der ultrarothen. Es liegt darum der Schluss nahe, dass der ultraviolette Absorptionsstreifen von mit den ponderablen Molecülen verbundenen negativen Electronen (derselben Art wie in Kathodenstrahlen) herrühre, der ultrarothe Streifen dagegen von Schwingungen des ganzen ponderablen, positiv geladenen Molecüls oder eines Teiles desselben.

174. Diese Hypothese lässt sich nun in der That gut durchführen, wenn man die numerische Berechnung für viele Körper vornimmt. Nennen wir p_m die Anzahl der Electronen pro Molecül, M das Moleculargewicht des Körpers, d seine Dichte, m_H die absolute Masse eines Atoms Wasserstoff. Dann ist, da

$$\frac{N_m}{p_m} = \text{Anzahl Molecüle pro ccm,}$$

$$d = \frac{N_m}{p_m}\, m_H\, \mathrm{M}\,. \tag{263}$$

Hieraus und aus (260) folgt

$$p_m \frac{e_m}{m_m} = \pi \frac{m_H}{e_m} \cdot \frac{M_m}{\lambda_m^4} \cdot \frac{\mathrm{M}}{d}\,. \tag{264}$$

Hier ist die rechte Seite bekannt, denn nach (253) ist $\frac{m_H}{e} = \frac{1}{9660}$. Ferner sind Dichte und Moleculargewicht, sowie $\frac{M_m}{\lambda_m^4}$ aus Dispersionsbeobachtungen bekannt.

Nehmen wir als einfachsten Fall Wasserstoff ($\frac{M_v}{\lambda_v^4}$ aus **Messungen** Ketteler's bekannt, Absorptionsstreif weit im Ultraviolett), so **wird** die rechte Seite gleich $3 \cdot 10^7$. Hieraus und aus (252) ergiebt sich **dann** p ungefähr gleich 2. Wir hätten also das Resultat, dass in jedem Wasserstoff-(H_2) Molecül zwei, d. h. in jedem H-Atom ein schwingungsfähiges negatives Electron vorhanden ist, d. h. also pro Valenz je ein Electron im Molecül.

Dies sehr plausible Resultat ist aber in so einfacher Weise nur zu erhalten, weil Wasserstoff vermutlich nur einen ultravioletten Absorptionsstreifen besitzt, und nur auf einen solchen Fall ist unsere Berechnung streng genommen anwendbar.

Trotzdem führt die Berechnung auch in complicirten Fällen zu annehmbaren Resultaten. Z. B. ist für Flussspath und für den ultravioletten Streifen ($\mathrm{M} = 78$, $d = 3.18$, Anzahl der im Molecül vorhandenen Valenzen 4, also p_r für den ultravioletten Streifen $= 4$)

$$\frac{\mathrm{e}}{m} = 1{,}55 \cdot 10^7$$

in sehr guter Uebereinstimmung mit (252). Wir nehmen also an, dass der ultraviolette Streifen durch 4 am Molecül befestigte Electronen (Ladung zusammen $-4\mathrm{e}$) hervorgerufen wird.

Für den ultrarothen Streifen liegt es nahe anzunehmen, dass die Ladung $\mathrm{e}_r = +4\mathrm{e}$ sei. m_r ist im Maximum gleich der Masse $m_H \cdot \mathrm{M}$ des ganzen Molecüls, oder es ist ein Teil $m_H \cdot \mathrm{M}_r$ desselben. Es ergiebt sich aus (260) (263)

$$\frac{\mathrm{M}_r}{p_r} = \frac{4^2 \cdot (\mathrm{e}/H)^2}{\pi\, M_r / \lambda_r^4} \cdot \frac{d}{\mathrm{M}} = 60\,.$$

Daraus kann man schliessen, dass der ultrarothe Streifen durch eine ponderable Masse vom Moleculargewicht 60, also etwa einem Atom Ca (Atomgewicht 40) und einem Atom Fl (Atomgewicht 19) geladen mit $+4\mathrm{e}$ hervorgerufen wird, während das zweite in $CaFl_2$ vorhandene Fl-Atom an der Schwingung nicht theilnimmt.

175. Wir haben dies letzte Beispiel nur angeführt, weil es sehr anschaulich den Weg zeigt, den wir zu gehen haben. In Wirklichkeit sind die Messungen nicht genau genug, um so weit gehende Schlüsse zu rechtfertigen, z. B. könnten genauere Messungen über die Lage des ultrarothen Absorptionsstreifens ergeben, dass bei Flussspath die ganze Molecülmasse mit schwingt.

Die genaue Betrachtung ergiebt nun, dass man im allgemeinen, d. h. wenn nicht mit Sicherheit nur die Existenz einer einzigen ultravioletten Eigenschwingung nachgewiesen ist, nur eine untere Grenze für p ableiten kann. Diese ergiebt sich bei allen Atomen oder Molekülen gleich oder kleiner als die Summe der im Molecül bezw. Atom enthaltenen Valenzen. Nur bei

den Halogenen F, Cl, Br, J ist p grösser als die Valenz 1. Damit ist dann wieder eine Theorie der Valenz gegeben, auf die wir aber hier nicht eingehen können.

Ferner lässt sich in der Dispersionsformel (vgl. § 143, Entwickelung nur der ultrarothen Glieder):

$$\nu^2 = -e\lambda^2 + a + \frac{D\lambda_v^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2},$$

die Constante e, die ja die Lage des ultrarothen Streifens bestimmt, unter vereinfachenden Voraussetzungen aus der Formel:

$$e = \frac{0.296 \cdot 10^8 \cdot d}{(M/v)^2} \tag{265}$$

bestimmen. Darin ist v eine durch die Gleichung:

Positive Gesammtladung des Molecüls $= v \cdot e$

bestimmte Zahl, die „Valenzzahl“, die nicht immer mit p, der Anzahl der negativen Electronen, übereinstimmt.

Tabelle 3 giebt einige Resultate:

Tabelle 3. **Anwendung der Electronentheorie auf verschiedene Substanzen nach Drude.**

Substanz	v	p_v	e beob.	e ber. nach (265)	e/m
Flussspath CaF_2	4	4	$3.22.10^5$	$2.48.10^5$	$1.55.10^7$
Sylvin KCl	2	2	0.53	0.42	1.70
Steinsalz $NaCl$	2	4	0.90	0.74	1.57
Quarz SiO_2	8	4	11.06	13.75	1.75
Kalkspath $CaCO_3$					
ordinärer Strahl	12	5	11.30	11.60	1.57
extraord. „	12	2	9.60	11.60	1.52
Schwefelkohlenstoff CS_2 . .	8	2	5.51	4.14	1.71
Wasser H_2O	4	1	12.80	14.60	1.57

Es ergiebt sich ferner, dass das aus (264) berechnete p durch die electrische Constitution sehr stark beeinflusst wird, z. B. sind Doppelbindungen im Molecül deutlich zu erkennen. Man kann somit die Constitution aus optischen Eigenschaften berechnen.

176. Interessant ist ferner eine Berechnung für Cyanin nach den Messungen Pflüger's[1]), das einen starken Absorptionsstreifen im sichtbaren Spectrum hat. Es fragt sich, ob dieser von (negativen) Electronen oder von (positiven) Molecülen herrührt. Zur Berechnung werden zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 gewählt zu beiden Seiten des Streifens, und so weit von ihm entfernt, dass wir $\varkappa^2$ vernachlässigen können. Wir dürfen dann die Formel (255) benutzen und schreiben:

1) Vergl. § 293 ff.

$$\nu_1^2 = a^2 + \frac{N_m \vartheta_m}{1 - \frac{\lambda_m^2}{\lambda_1^2}}; \quad \nu_2^2 = a'^2 + \frac{N_m \vartheta_m}{1 - \frac{\lambda_m^2}{\lambda_2^2}}.$$

Hier bedeuten a^2 und a'^2 den Einfluss, den alle anderen **Absorptions**streifen im Ultraroth und Ultraviolett (vgl. § 143) auf ν an den **Stellen** λ_1 und λ_2 besitzen. Wenn λ_1 und λ_2 nicht zu weit auseinanderliegen, **darf man** $a^2 = a'^2$ setzen. Dann bekommt man für

$$\lambda_1 = 505\,\mu\mu, \quad \nu_1 = 1.28;$$
$$\lambda_2 = 671\,\mu\mu, \quad \nu_2 = 2.13;$$
$$\lambda_m = 570\,\mu\mu;$$

durch Subtraction:

$$\nu_2^2 - \nu_1^2 = 2.90 = \frac{N_m \vartheta_m}{0{,}138},$$

oder:

$$N_m \vartheta_m = 0.4; \quad \frac{N_m \vartheta_m}{\lambda_m^2} = 1.23 \cdot 10^{8}.$$

Aus (264) folgt dann für $\mathrm{M} = 411$

$$p \frac{\mathrm{e}}{m} = 0{,}525 \cdot 10^{7} \cdot \frac{\pi}{d}.$$

Nehmen wir die Dichte des Cyanins zu etwa 2 an, so würde für $p = 1$. $\frac{\mathrm{e}}{m} = 0{,}85 \cdot 10^{7}$ werden, also von der Grössenordnung, wie sie den negativen Electronen zukommt.

Macht man die Probe auf das Exempel, indem man ähnlich wie oben die Berechnung unter Annahme schwingender positiver Molecülmasse durchführt, so bekommt man

$$p = \text{etwa } 850,$$

was auch nicht annähernd stimmen kann, da p höchstens gleich 35, d. h. gleich der Anzahl der H-Atome im Molecül ($C_{29}\, H_{35}\, N_2$) sein kann.

Man darf also wohl annehmen, dass der Streifen beim Cyanin durch Schwingungen negativer Electronen entsteht.

Die Anwendung obiger Rechnungen auf Metalle soll bei der Dispersion der Metalle (§ 209 ff.) besprochen werden.

177. Wir weisen an dieser Stelle auf eine Arbeit von Martens[1]) hin, der auf Grund einer Schätzung der wahrscheinlichen Lage der Eigenschwingung λ_m für Diamant, Phosphor, Schwefel, Selen, Chlor, Brom und Jod Proportionalität zwischen λ_m und $\sqrt{\text{Atomgewicht}}$ gefunden hat. Dies Resultat

1) F. F. Martens, Ueber den Einfluss des Atomgewichtes auf die Eigenschwingung, Dispersion und Farbe von durchsichtigen Elementen und Verbindungen. Verh. phys. Ges. 4 p. 138—166 (1903).

würde im Einklang mit der Theorie stehen, wenn man als schwingende Masse nur das chemische Atom annehmen wollte. Die vorstehenden Untersuchungen Drude's haben diese Annahme indessen unwahrscheinlich gemacht. Jedenfalls liegt hier noch ein weites Feld für fruchtbringende Thätigkeit.

178. In der Helmholtz'schen Theorie in der Reiff-Drude'schen Fassung ist X die electrische Kraft der Lichtwelle. Dies X soll zufolge der Bewegungsgleichung der Molecüle zugleich diejenige electrische Kraft sein, welche das Molecül in Bewegung setzt. Hierzu ist nun folgendes zu bemerken.

Die Bewegung des Electrons repräsentirt einen electrischen Strom. Streng genommen wirkt darum noch eine weitere ponderomotorische Kraft auf das Electron ein, nämlich die aus dem magnetischen Felde der Lichtwelle resultirende. Sie steht senkrecht zur Bewegungsrichtung des Electrons und zur Richtung der magnetischen Kraft $\mathfrak{H}$, und wird dargestellt durch das Vectorproduct $1/c \cdot e\,[\mathfrak{v}.\,\mathfrak{H}]$, wo $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit des Electrons bedeutet. Da indessen diese Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$, wenn das Electron durch eine Lichtwelle bewegt wird, infolge der sehr geringen Amplitude sehr viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c ist, und da ferner $\mathfrak{H}$ sehr klein ist, so wird diese Kraft in der Dispersionslehre vernachlässigt.

Aber auch die Annahme der Identität der Kraft X mit derjenigen welche das Molecül in Bewegung setzt, hält einer schärferen Analyse im Sinne der modernen Electronentheorie nicht Stand. Wir leiten mit dieser Bemerkung über zu den Arbeiten von Lorentz[1]), und daran anschliessend zu denen von Planck, die der Dispersionstheorie eine neue, entscheidende Wendung gegeben haben.

Theorie von Lorentz.

179. Die moderne Electronentheorie in ihrer consequentesten Form kennt keine geladenen Atompaare, sondern betrachtet die electrischen Elementarquanta als selbständige Existenzen (electrische Atome oder Electronen) von unveränderlicher Grösse der Ladung, aber mit variabler (weil electromagnetischer) Masse. In Isolatoren sind die Electronen mit den Molecülen der Materie durch quasielastische Kräfte verbunden und werden dadurch in einer bestimmten Gleichgewichtslage erhalten. In den Leitern soll wenigstens ein Theil der Electronen in freier Form existiren können. Ansammlung gleichartiger Electronen bedeutet dann wahre Ladung, Bewegung von Electronenschwärmen (Convectionsstrom) bedeutet Leitungsstrom.

1) H. A. Lorentz, La théorie électromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants. Leiden. Brill (1892). 8° 190 S. — Optische vershijnselen die met de lading en de massa der ionen in verband staan. Versl. k. Ak. van Wet. **6**. p. 506—519. 555—565 (1898.) — Electronentheorie. Encycopaedie der math. Wissenschaften. V. 12 (1903). Leipzig. Teubner. — Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden. Brill (1895) 8° 138 S. — Vergl. auch M. Abraham, Theorie der Electricität. II. p. 267. Leipzig. Teubner (1905) 404 S.

2) Vergl. auch H. A. Lorentz, Ueber die Absorptions- und Emissionslinien gasförmiger Körper. Versl. k. Ak. van Wet. **14**. p. 518—553. 577—581 (1905/6).

Während die reine Maxwell'sche Theorie die wahre Electricität nur als einen mathematischen Begriff auffasst, kehrt die Electronentheorie somit zu älteren Anschauungen zurück. Sie wirkt aber insofern vermittelnd, als sie den Maxwell'schen Begriff des electromagnetischen Aethers und mit ihm das Maxwell'sche Gleichungssystem beibehält. Die ponderablen Isolatoren fasst sie aber in anderem Sinne auf als Maxwell. Dieser sieht in ihnen Medien, die sich in electrischer Beziehung nur durch eine andere Dielectricitätsconstante, nicht in der Mechanik des Vorganges vom reinen Aether unterscheiden. Im Gegensatz dazu denkt sich die Electronentheorie die Verschiedenheiten, welche die Isolatoren dem reinen Aether gegenüber zeigen, ausschliesslich hervorgebracht durch die im Aether des Isolators eingelagerten und vom Aether selbst durchdrungenen Electronen. Die bei Maxwell etwas schemenhaften Begriffe der electrischen Verschiebung und damit der electrischen Polarisation gewinnen darum in der Electronentheorie eine bestimmte, physikalisch anschauliche Bedeutung.

180. Um dies näher zu begründen, wollen wir nunmehr die specielleren Vorstellungen der Electronentheorie betrachten. Dabei schicken wir eine Bemerkung voraus. Die Vorstellungen über die Constitution des Electrons lassen die mannigfachsten Modificationen zu (starr oder nicht starr, Leugnung ponderabler Materie etc.), die indessen für unsere Betrachtungen zunächst ohne Belang sind. Hauptsache ist, dass wir den electrischen Elementarquanten unveränderliche Grösse und Trägheit (variabel oder nicht variabel) zuschreiben. und von zwei solchen mit einander verbundenen Quanten entgegengesetzten Vorzeichens als von einem electrischen Dipol in demselben Sinne reden, den Helmholtz bei seinen Paaren „geladener" Atome gebraucht hat. In diesem Sinne ist also auch die Helmholtz'sche Theorie als Electronentheorie zu bezeichnen, und in diesem Sinne werden wir den Ausdruck „Electron" benutzen. Da wir es ferner in der Optik nur mit geringen Electronengeschwindigkeiten zu thun haben, so betrachten wir die (electromagnetische und darum von der Geschwindigkeit abhängige) Masse der Electronen als constant, und kennen zunächst keine Unterscheidung zwischen longitudinaler und transversaler Masse.

Betrachten wir nun einen Isolator, in dem die Electronen durch quasielastische Kräfte an gewisse Gleichgewichtslagen geknüpft seien, aus denen sie durch ein von aussen in dem Isolator erregtes Feld verschoben werden können.

Wir wollen schrittweise vorgehen und uns zuerst vorstellen, unser Isolator sei in einer solchen Verfassung, dass wir, sein Inneres mit unsern groben Instrumenten, etwa einer geladenen Probekugel abtastend, keinerlei Spur eines electrischen Feldes in ihm zu entdecken vermögen. Dies würde sich dadurch realisiren lassen, dass wir den Isolator in eine zur Erde abgeleitete metallene Hohlkugel bringen.

Wenn wir uns aber einen kleinen Beobachter, mit entsprechend kleinen Instrumenten denken, der im Aether zwischen den Elec-

tronen des Isolators Messungen auszuführen vermöchte, dann würde dieser Beobachter dort dennoch sehr beträchtliche electrische Kräfte entdecken. In der That ist ja jedes Electron ein Divergenzpunkt electrischer Kraftlinien. Diese Kraftlinien durchziehen den ganzen, zwischen und in den Electronen befindlichen Aether. Unser kleiner Beobachter vermag in jedem Punkte ihre Resultante X'', gebildet durch die Superposition aller dieser Felder, zu constatiren. In unmittelbarer Nähe eines Electrons wird die Kraft X'' ganz ausserordentlich gross werden und an zwei Enden eines Electronendurchmessers sogar entgegengesetzte Richtung haben. Wenn wir also mit unseren groben Instrumenten „macroscopisch" messend kein Feld zu entdecken vermögen, so heisst dies: der Mittelwerth der von dem kleinen Beobachter gemessenen Kraft X'', bezogen auf ein Volumelement ist gleich Null. Dieses Volumelement muss nach Lorentz gross gegen den Abstand zweier benachbarter Electronen sein. Eine obere Grenze für seine Grösse gewinnen wir aus den nachfolgenden Betrachtungen, in denen wir einen Schritt weiter gehen wollen.

Wir denken uns nämlich nunmehr in dem Isolator ein electrisches Feld erzeugt, das mit unsern groben Instrumenten gemessen homogen zu sein scheint. Wir können dies dadurch realisiren, dass wir den Isolator zum Dielectricum eines hinreichend grossen geladenen Platten-Condensators machen. Unser kleiner Beobachter wird dann wiederum constatiren, dass dies Feld ganz und gar nicht homogen ist. Er wird zugleich entdecken, dass sämmtliche Electronen aus ihren früheren Gleichgewichtslagen verschoben sind. Die Kraft X'', die er in jedem Punkte misst, setzt sich dann wiederum zusammen aus der Superposition der Felder der (verschobenen) Electronen und des von aussen erregten (Condensator-)Feldes. Unter dem letzteren ist hier der Werth zu verstehen, der bestehen würde, wenn sich am Orte des Isolators nur reiner Aether, ohne eingelagerte Electronen befinden würde.

Das „homogene" Feld, welches wir macroscopisch mit groben Instrumenten messen, ist auch in diesem Falle nichts weiter als ein Mittelwerth $\overline{X}$, bezogen auf ein gegen die Electronenabstände grosses Volumelement, und es erscheint uns nur darum homogen, weil wir mit unsern groben Instrumenten seine kleinen Inhomogenitäten nicht zu entdecken vermögen.

Denken wir uns nunmehr ein inhomogenes Feld in dem Isolator erregt, inhomogen auch in macroscopischem Sinne. Dann gelten wiederum dieselben Betrachtungen, und wir gewinnen damit eine obere Grenze für die Grösse des Volumelementes. Wir setzen nämlich fest, dass es klein sein soll gegen die macroscopisch gemessenen Inhomogenitäten des Feldes $\overline{X}$. Daraus folgt ohne weiteres, dass die Grösse des Volumelementes abhängen wird von den besonderen Verhältnissen. Bei einer Lichtwelle, wo das Feld $\overline{X}$ schon auf Strecken von wenigen Zehntausendtel-Millimetern seine Richtung umkehrt, wird das Volumelement kleiner angenommen werden müssen, als bei langen Hertz'schen Wellen.

Mit dieser Bemerkung haben wir schon den letzten Schritt gethan. Nehmen wir nämlich an, der Isolator sei durchzogen von einer Lichtwelle, die in ihm ein periodisch wechselndes electromagnetisches Feld erzeugt. Dann werden die Electronen durch dieses Feld zum Mitschwingen angeregt; sie wirken wie kleine Resonatoren, d. h. sie senden ihrerseits electromagnetische Wellen aus. Die electrische Kraft X'', die unser kleiner Beobachter in jedem Zeitmoment misst, ergiebt sich wiederum aus der Superposition aller dieser Felder. Die electrische Kraft, die wir macroscopisch messen, die in die Maxwell'schen Gleichungen eingeht und die wir bisher immer als X schlechtweg bezeichnet haben, ist nunmehr die durch Mittelwerthbildung $\overline{X}$ über ein, gegen die Lichtwelle kleines, gegen die Electronenabstände grosses Volumelement erhaltene.

181. Jetzt sind wir so weit, dass wir uns fragen können: welches ist die electrische Kraft, die, auf ein einzelnes Electron wirkend, es zu Schwingungen anregt? Wie aus unsern bisherigen Betrachtungen hervorgeht, kann dies unmöglich die Mittelwerthkraft $\overline{X}$ sein, wie Helmholtz und Drude annehmen. Es ist aber auch nicht diejenige Kraft X'', die unser kleiner Beobachter etwa dicht bei dem Electron messen würde. Denn X'' enthält ja auch die von dem Electron selber ausgehende Kraft; es ist aber offenbar unmöglich, dass ein Electron durch von ihm selber ausgehende Kräfte in Bewegung versetzt werden könnte.

Die Antwort ist jetzt klar. Die Kraft, die auf das Electron wirkt, ist diejenige Kraft, die ein kleiner Beobachter an dem Punkte, wo das Electron sich befindet, messen würde, wenn er: erstens das Electron aus diesem Punkte entfernen (und zwar ins Unendliche entfernen, bezw. völlig verschwinden lassen) würde; wenn er zweitens alle übrigen Electronen an ihren augenblicklichen (verschobenen) Plätzen festhalten würde (so dass sie nicht etwa die Plätze einnehmen können, die sie haben würden, wenn das eine Electron nicht weggeschafft worden wäre). Diese Kraft wollen wir die das Electron „erregende“ Kraft nennen und mit X' bezeichnen. Multiplicirt mit der Ladung des Electrons e giebt sie die ponderomotorische auf das Electron wirkende Kraft eX'. und diese ist es, die für uns in Betracht kommt.

Wir können uns im Rahmen dieses Buches weder auf die Herleitung der Mittelwerthskraft $\overline{X}$, noch auf die der erregenden Kraft X' genauer einlassen, sondern müssen uns beschränken, die Resultate zu verzeichnen.

182. Wir nehmen zur Vereinfachung nur eine Gattung beweglicher Electronen an. Die Ausdehnung der Theorie auf mehrere Gattungen ist sehr schwierig und bisher noch nicht ausgeführt worden. Wir können zur Fixirung der Ideen etwa festsetzen, dass das Medium nur eine Gattung von Electronenpaaren enthalte, und dass in jedem Paar nur das negative Electron beweglich sei. Das positive liege fest und möge, wenn man das Bild noch weiter ausbauen will, etwa als positiv geladenes Atom aufgefasst werden.

Sei e die Ladung eines Electrons, x seine Verschiebung, also

$$ex = \mathfrak{x} \tag{266}$$

sein electrisches Moment.

Wir nennen ferner N die Anzahl Electronen pro Volumeinheit. Dann ist die electrische Verschiebung $\mathfrak{X}$, macroscopisch gemessen, d. h. also diejenige Grösse, die in der Maxwell'schen Theorie durch die uns bekannte Beziehung:

$$4\pi \mathfrak{X} = \varepsilon X$$

definirt wird, in der Electronentheorie definirt durch

$$4\pi \mathfrak{X} = X + 4\pi N e x \tag{267}$$

und dies ist eben die concrete physikalische Bedeutung, die die Electronentheorie der electrischen Verschiebung erteilt. X ist darin der macroscopisch gemessene Werth, d. h. also der Mittelwerth $\overline{X}$, bei dem wir indessen von jetzt ab den Index weglassen. Alle Grössen ohne Index sollen also von jetzt ab die Mittelwerthe bedeuten.

Setzen wir ferner

$$N e x = \mathfrak{P}_x, \tag{268}$$

so ist $\mathfrak{P}_x$ die Grösse, die nach heutigem Sprachgebrauch der in der Maxwell'schen Theorie durch

$$\mathfrak{P}_x = \frac{(\varepsilon - 1)\,X}{4\pi} \tag{269}$$

definirten „Polarisation" entspricht. Schreiben wir

$$4\pi \mathfrak{X} = X + 4\pi \mathfrak{P}_x; \tag{270}$$

so sehen wir, dass $\mathfrak{P}_x$ der von den Electronen herrührende Antheil an der electrischen Verschiebung, bezw. die gesammte bei der Bewegung der Electronen durch die Querschnittseinheit fliessende Electricitätsmenge ist.

Wir sehen ferner, dass die Electronentheorie des Begriffes der Dielectricitätsconstanten ε vollständig entrathen kann, wenngleich diese Grösse zur Vereinfachung der Rechnung unter Umständen eingeführt werden mag. Wir lassen sie im Folgenden gänzlich weg.

Die Maxwell'schen Gleichungen für einen Isolator und für $\mu = 1$ schreiben wir ferner in der Form:

$$4\pi \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} = c_0 \left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z} \right); \text{ etc.} \tag{271 a}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} = c_0 \left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \right); \text{ etc.} \tag{271 b}$$

woraus wir ableiten:

$$4\pi \frac{\partial^2 \mathfrak{X}}{\partial t^2} = c_0^2 \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}. \tag{272}$$

Die auf ein Electron wirkende erregende Kraft X' setzt sich nun zusammen aus der Kraft X und einer von den umgebenden, verschobenen Electronen ausgeübten. Um letzteren Beitrag zu bestimmen, denken wir uns um das Electron eine Kugel beschrieben, gross gegen die Abstände der Electronen, klein gegen etwaige Inhomogenitäten des Feldes X. Dann dürfen wir X und $\mathfrak{P}_x$ im Bereiche der Kugel als constant auffassen. Es liefern nun einen Beitrag erstens die innerhalb der Kugel gelegenen Electronen. Es ist klar, dass es bei diesen dem Electron verhältnissmässig nahe benachbarten Electronen sehr auf ihre Anordnung und Gruppirung ankommen wird. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes bestimmt Lorentz den Beitrag dieser Electronen zu

$$4\pi s \mathfrak{P}_x, \tag{273}$$

wo s eine Constante ist, die in complicirter Weise von der Gruppirung der Electronen innerhalb der Kugel abhängen wird.

Ferner liefern einen Beitrag die ausserhalb der Kugel gelegenen Electronen. Bei diesen kommt es auf die Gruppirung nicht an, und man kann darum ihren Beitrag nach bekannter Schlussweise aus der Electrostatik berechnen. Er bestimmt sich zu:

$$\frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}_x.$$

Dann wird

$$X' = X + 4\pi \left(\frac{1}{3} + s\right) \mathfrak{P}_x. \tag{274}$$

Die Bewegungsgleichung eines schwingenden Electrons schreiben wir ohne Einführung einer Reibungskraft (die Lorentz zunächst ausser Acht lässt):

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{\tau_m^2} m x + \mathrm{e} X'. \tag{275}$$

Darin ist m die Masse des Electrons. Das erste Glied rechts stellt die quasielastische, das Electron in seine Ruhelage zurückziehende Kraft dar, die — und das ist das Unbefriedigende — nicht electromagnetisch begründet wird. Der Coefficient $\frac{4\pi^2}{\tau_m^2}$ darin ist wohl ohne weiteres verständlich.

Unter Benutzung der Beziehungen (274) und (266) geben wir (275) die Form:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{\tau_m^2} \mathfrak{x} + \frac{\mathrm{e}^2}{m} X + \frac{4\pi \mathrm{e}^2}{m} \left(\frac{1}{3} + s\right) N \mathfrak{x} \tag{276}$$

und (272) schreiben wir mit Hülfe von (267)

$$\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + 4\pi N \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} = c_0^2 \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}. \tag{277}$$

Integriren wir mittelst der Ausdrücke:

$$X = \mathfrak{A} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{t}{t} - \nu\frac{z}{\lambda}\right)}; \qquad \mathfrak{x} = A e^{2\pi i\left(\frac{t}{\tau} - \nu\frac{z}{\lambda}\right)}, \tag{278}$$

so **bekommen** wir die Dispersionsformel:

$$\frac{1}{\nu^2 - 1} + \frac{1}{3} + s = \frac{m\pi c_o^2}{Ne^2}\left(\frac{1}{\lambda_m^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right). \tag{279}$$

Setzen wir

$$\frac{m\pi c_o^2}{Ne^2} = \frac{\lambda_m^2}{3g}, \tag{280}$$

wo g eine neue Constante bedeutet, so wird (279) zu

$$\nu^2 - 1 = \frac{\frac{3g}{(1 - 3gs - g)}\lambda^2}{\lambda^2 - \frac{\lambda_m^2}{1 - 3gs - g}} = \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2_m}. \tag{281}$$

Dies ist eine der Sellmeier'schen analoge Dispersionsformel, mit dem Unterschied, dass $\nu^2 - 1$ nicht für $\lambda = \lambda_m$, sondern $\lambda = \frac{\lambda_m}{\sqrt{1 - 3gs - g}}$ durch ∞ hindurch von positiven zu negativen Werthen übergeht. Für $s = -\frac{1}{3}$ würde man genau die Sellmeier'sche Form, und damit auch die Form der Helmholtz'schen Theorie in der Reiff-Drude'schen Form erhalten.

183. Zur Darstellung der Verhältnisse innerhalb des Absorptionsstreifens wäre wiederum die Einführung eines Reibungsgliedes in (275) unbedingt erforderlich.

Man könnte nun ein solches der Geschwindigkeit der Electronen proportionales Glied, wie Helmholtz es gethan hat, ad hoc annehmen, aber Lorentz vermeidet dies. Denn wenn schon die Einführung einer quasielastischen Kraft ohne befriedigende electromagnetische Begründung eine bedenkliche Sache ist, so ist dies für ein Reibungsglied nicht minder der Fall. Lorentz giebt daher eine bessere Erklärung der Absorption[1]), die indessen nur für ein Gas anwendbar ist. Die Molecüle eines Gases befinden sich nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie in fortschreitender Bewegung, wobei sie in gewissen Zeitintervallen mit andern Molecülen zusammenstossen. Wenn nun die mit dem Molecül verbundenen Electronen unter dem Einfluss einer Lichtwelle Schwingungen ausführen, so darf man annehmen, dass bei jedem Zusammenstoss des Molecüls lebendige Kraft dieser intramolecularen Schwingungsbewegung in „ungeordnete" Bewegung, d. h. in Wärme umgesetzt wird. Aehn-

1) Vergl. dazu die Bemerkungen Planck's in § 186.

liche Ansichten hat schon sehr viel früher Stokes ausgesprochen. Diesen Anschauungen giebt Lorentz folgendermaassen eine analytische Fassung.

Wir nehmen an, das Molecül verbleibe an seinem Platz und werde in seinem Schwingungszustand durch eine grosse Zahl von nach dem Wahrscheinlichkeitsgesetz vertheilten Stössen gestört. Sei A die Anzahl Stösse die in der Zeiteinheit auf N Molecüle ausgeübt werden, so kann man sagen, dass

$$\frac{N}{A} = \tau_1 , \tag{281 a}$$

die mittlere Länge der Zeit sei, während welcher die Schwingung des Molecüls ungestört bleibt. Man kann dann weiter sagen, dass in einem bestimmten Zeitmoment die Anzahl der Molecüle, für welche die seit dem letzten Stoss vergangene Zeit zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, gleich

$$\frac{N}{\tau_1} \cdot e^{-\frac{\vartheta}{\tau}} \cdot d\vartheta , \tag{281 b}$$

sei.

Nun ist die allgemeine Lösung der Bewegungsgleichung der Electronen (275) ohne ein Reibungsglied, wenn wir

$$x = A \cdot e^{int}; \quad \frac{2\pi}{\tau_m} = n_m , \tag{281 c}$$

setzen, gleich

$$x = \frac{\mathrm{e} \cdot X'}{m\,(n_m^2 - n^2)} + C_1\, e^{in_m t} + C_2\, e^{-in_m t} . \tag{281 d}$$

Wir wollen diese Formel benutzen, um für einen bestimmten Zeitmoment t den mittleren Werth $\bar{x}$ für eine grosse Zahl von Electronen, die alle derselben Kraft $X' = \mathfrak{A} \cdot e^{int}$ unterworfen seien, zu berechnen. Die Constanten C_1 und C_2 werden für jedes Molecül dargestellt durch die Werthe von x und $\frac{dx}{dt}$ unmittelbar nach dem letzten Stoss, d. h. durch die Werthe x_0 und $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ für die Zeit $t - \vartheta$, da ϑ die Zeit vorstellt, die seit dem letzten Stoss verlaufen ist. Wir nehmen an, dass nach einem solchen Stoss alle Richtungen sowohl der Verschiebung wie der Geschwindigkeit eines Electrons gleichmässig wahrscheinlich sind; dann sind die mittleren Werthe von x_0 und $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ gleich Null. Wir erhalten darum den Werth von $\bar{x}$, wenn wir in (281 d) C_1 und C_2 so bestimmen, dass x und $\frac{dx}{dt}$ für die Zeit $t - \vartheta$ verschwinden.

Wir finden auf diese Weise

$$x = \frac{\mathrm{e} \cdot X'}{m\,(n_m^2 - n^2)} \left\{ 1 - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{n}{n_m}\right) e^{i(n_m - n)\vartheta} - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{n}{n_m}\right) e^{-i(n_m + n)\vartheta} \right\} , \tag{281 e}$$

und leiten daraus $\overline{x}$ ab, indem wir mit $\frac{1}{\tau_1} \cdot e^{-\frac{\vartheta}{\tau}} \cdot d\vartheta$ multipliciren, und von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \infty$ integriren. Wenn u eine imaginäre Constante ist, so wird

$$\frac{1}{\tau_1}\int_0^\infty e^{u\vartheta - \frac{\vartheta}{\tau_1}} d\vartheta = \frac{1}{1 - u\tau_1}, \tag{281f}$$

und dann bekommt man

$$\overline{x} = \frac{e \cdot X'}{m\left(n_m^2 + \frac{1}{\tau_1^2} - n^2\right) + 2\frac{imn}{\tau_1}}. \tag{281g}$$

Wir wollen dies vergleichen mit demjenigen Werthe von x, den wir erhalten würden, wenn wir in (275) ein Reibungsglied $\gamma \cdot \frac{\partial x}{\partial t}$ eingefügt hätten. Wir würden, ähnlich wie in § 169 erhalten

$$x = \frac{e \cdot X'}{m(n_m^2 - n^2) + in\gamma}. \tag{281h}$$

Daraus ersehen wir, dass in (281g) die Grösse

$$\frac{2m}{\tau_1} \tag{281i}$$

dieselbe Rolle spielt wie die Reibungsconstante γ, und

$$n_m^2 + \frac{1}{\tau_1^2} \tag{281k}$$

dieselbe Rolle wie die Grösse n_m^2. Wir brauchen also in der Gleichung der Molecülschwingungen (275) auf der rechten Seite nur das Glied

$$\frac{2m}{\tau_1}\frac{\partial x}{\partial t} \tag{281l}$$

mit negativem Zeichen zu addiren, um unseren Annahmen über die Ursache der Absorption gerecht zu werden. Das zweite Glied rechts in (281k) wollen wir vernachlässigen. Statt (276) bekommen wir somit

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{\tau_m^2}\mathfrak{x} + \frac{e^2 X}{m} + \frac{4\pi e^2}{m}\left(\frac{1}{3} + s\right) N\mathfrak{x} - \frac{2}{\tau_1}\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}. \tag{281m}$$

Die Auflösung dieser und der Gleichung (277) mit Hülfe von (278) und unter Berücksichtigung von (280), bei Vernachlässigung von s (vergl. § 184), und unter Einführung von

$$g' = \frac{\lambda_m^2}{\tau_1 \pi c_0} \tag{281n}$$

führt dann zu den Dispersionsformeln

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{3g\,\lambda^2(\lambda^2(1-g) - \lambda_m^2)}{(\lambda^2(1-g) - \lambda_m^2)^2 + g'^2\lambda^2}; \tag{281 o}$$

$$2\nu\varkappa = \frac{3gg'\lambda^3}{(\lambda^2(1-g) - \lambda_m^2)^2 + g'^2\lambda^2}. \tag{281 p}$$

Diese sind identisch mit den Planck'schen (297a, 297b), und sollen weiter unten discutirt werden.

184. Die Dispersionsgleichung (279) führt noch zu einer wichtigen Folgerung. Wir nehmen an, dass die Constante $s = o$ sei, d. h., dass die Wirkung der innerhalb der betrachteten Kugel befindlichen Electronen verschwinde. Mit Planck[1]) wird es gestattet sein, diese Annahme bei solchen Körpern zu machen, bei denen so regellose Aenderungen in der Gruppirung der Molecüle stattfinden, dass die Einwirkungen der innerhalb der Kugel befindlichen Electronen sich im Mittel aufheben, d. h. also bei Flüssigkeiten und Gasen.

Dann lässt sich (279) folgendermaassen schreiben:

$$\frac{\nu^2+2}{\nu^2-1} = \frac{\lambda_m^2}{g}\left\{\frac{1}{\lambda_m^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right\}; \tag{282}$$

g ist nach (280) der Zahl N der Molecüle, d. h. der Dichte des Mediums proportional und somit erhalten wir aus der Lorentz'schen Theorie die schon in § 171 erwähnte Beziehung[2]):

$$\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2} \text{ prop. der Dichte.} \tag{251}$$

Da sie besser stimmt als Beziehung (250), und nur aus der Lorentz'schen Theorie zu erhalten ist, verleiht sie dieser ein Uebergewicht über die Helmholtz'sche. Auch (251) stimmt nicht genau, was aber unschwer aus den zu einfachen Annahmen der Lorentz'schen Theorie (nur eine Electronengattung) zu begründen ist. Bei Annahme zweier Electronengattungen würden wir[3]) vermuthlich statt (281) die Formel bekommen ($s = o$ gesetzt):

$$\nu^2 - 1 = \frac{\frac{3g_1}{1-g_1}\lambda^2}{\lambda^2 - \frac{\lambda_{m_1}^2}{1-g_1}} + \frac{\frac{3g_2}{1-g_2}\lambda^2}{\lambda^2 - \frac{\lambda_{m_2}^2}{1-g^2}} \tag{283}$$

---

1) Vergl. § 187.

2) Abgeleitet von: Clausius, Mechan. Wärmetheorie. Bd. II, p. 76, 2. Aufl. 1879 (für die Dielectricitätsconstante $\varepsilon = \nu^2$). — L. Lorenz, Ueber die Refractionsconstante. Wied. Ann. 11. p. 70–103 (1880). — H. A. Lorentz, Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzung des Lichtes und der Körperdichte. Wied. Ann. 9. p. 641—664 (1880).

3) Nach P. Drude, Winkelmann's Handbuch II. Aufl. 6. p. 1327. 1906.

und daraus:

$$\frac{\nu^2-1}{\nu^2+2}=\frac{g_1\left(1-\frac{\lambda_{m_2}^2}{\lambda^2}\right)+g_2\left(1-\frac{\lambda_{m_1}^2}{\lambda^2}\right)-(g_1+g_2)^2}{\left(1-\frac{\lambda_{m_1}^2}{\lambda^2}\right)\left(1-\frac{\lambda_{m_2}^2}{\lambda^2}\right)-g_1\left(1-\frac{\lambda_{m_1}^2}{\lambda^2}\right)-g_2\left(1-\frac{\lambda_{m_2}^2}{\lambda^2}\right)}. \tag{284}$$

Die rechte Seite ist hier nicht mehr proportional N_1 oder N_2 oder (N_1+N_2), d. h. der Dichte.

Nach der Helmholtz-Reiff-Drude'schen Theorie ist die Beziehung (250) auch bei mehreren Ionengattungen erfüllt. Man wird indessen annehmen müssen, dass die Grössen ϑ und k dieser Theorie von Temperatur und Dichte abhängen, womit die Abweichungen von der Beziehung erklärt sein würden und eine complicirtere Abhängigkeit des ν^2 von der Dichte sich ergiebt. Ansätze hierfür hat Voigt[1]) gegeben.

185. Die Lorentz'sche Theorie wird an Gasen mit nur einer Valenz, bei denen wir nur eine Electronenart anzunehmen brauchen, geprüft werden können, — wenngleich die zahlreichen Spectrallinien der Gase zu einer solchen Prüfung nicht gerade ermuthigen. Lorentz selbst hat bei Wasserstoff die Constanten der Formel (281), geschrieben in der vereinfachten Form

$$\frac{\nu^2+2}{\nu^2-1}=a-\frac{b}{\lambda^2}$$

aus allerdings nur 3 Beobachtungen von Ketteler für 3 Wellenlängen berechnet, und gute Uebereinstimmung gefunden.

Ketteler findet für die Fraunhofer'schen Linien $B\ D\ G$ die folgenden ν

B 1,00014217
D 1,00014294
G 1,00014554.

Aus B und G berechnen sich die Constanten:

$$a=10707;\quad b=\frac{3}{\gamma}=0{,}0739.10^{-5}.$$

Damit findet man für D

$$\nu=1{,}00014293,$$

eine sehr gute Uebereinstimmung, die freilich auch ebensowohl auf Zufall beruhen kann.

Theorie von Planck.

186. Auf denselben Grundanschauungen wie die Lorentz'sche fusst die Planck'sche Theorie. Sie stellt aber insofern eine Weiterbildung der Lorentz'schen dar, als sie eine physikalisch wohldefinirte electromagnetische Begrün-

1) Vgl. § 207.

dung des Absorptionsvorganges giebt. Planck[1]) bemerkt einleitend, dass alle bisherigen Theorieen im Grossen und Ganzen zu denselben durch die Erfahrung bestätigten Gesetzmässigkeiten führen, während im Einzelnen, und zwar sowohl in der physikalischen Bedeutung der eingeführten Constanten als auch in deren Beziehungen zu einander, zum Theil tiefgehende Unterschiede beständen. Bei der grossen Zahl der Constanten und der dadurch bedingten Complicirung sei es zweifelhaft, ob es jemals gelingen werde, experimentell zu einer eindeutigen Berechnung derselben und damit zu einer definitiven Entscheidung zu gelangen.

Demgegenüber will Planck nicht eine möglichst umfassende, sondern zunächst nur eine möglichst einfache Theorie mit möglichst wenigen Constanten aufstellen. Selbstverständlich kann diese nur an besonders einfachen. speciellen Fällen geprüft werden. Aber man wird, je durchsichtiger sie ist, um so leichter den Nachweis einer vorhandenen Lücke führen und daher eher beurtheilen können, an welcher Stelle und vielleicht auch in welcher Weise eine Erweiterung der Theorie vorzunehmen sein wird.

Dementsprechend werden für das Medium Voraussetzungen gemacht, die sich am besten bei Gasen, vielleicht auch bei verdünnten Lösungen erfüllt finden. Ferner werden über die Natur der Molecularschwingungen keine bestimmten Vorstellungen entwickelt, so dass sich die Schlussgleichungen beliebig den Vorstellungen der Electronentheorie oder anderen Vorstellungen anpassen lassen.

Das Medium bestehe aus Aether mit den Eigenschaften des reinen Aethers und ruhenden Molecülen. Diese seien kleine Resonatoren, in denen electrische Schwingungen von bestimmter Eigenperiode um eine stabile Gleichgewichtslage stattfinden können. Daraus folgt, dass das Medium nichtleitend ist: doch kann im Uebrigen die Natur der Schwingungen, insbesondere die Betheiligung der Ionen oder Electronen daran, ganz dahin gestellt bleiben. Werden die Schwingungen erregt, so strahlen die Molecüle sich ihrerseits electromagnetische Wellen durch den Aether hindurch zu, und dies soll die einzige zwischen ihnen bestehende Wechselwirkung sein. Die Dimensionen der Molecüle denken wir uns verschwindend klein gegen ihre Abstände, und ihre Anordnung sei völlig unregelmässig, doch so, dass die in irgend einem Raumtheil enthaltene Anzahl Molecüle, falls sie nur gross ist, der Grösse des Raumtheils proportional sei. Der ganze von den Molecülen eingenommene Raum ist daher klein gegen den zwischen ihnen befindlichen, der alle physikalischen Eigenschaften des reinen Vacuums hat. Die Abstände der Mole-

---

1) M. Planck, Zur electromagnetischen Theorie der Dispersion in isotropen Nichtleitern. Berl. Ber. p. 470—494 (1902). Zur electromagnetischen Theorie der selectiven Absorption in isotropen Nichtleitern. Berl. Ber. 480—498 (1903). Ueber die Extinction des Lichtes in einem optisch homogenen Medium von normaler Dispersion. p. 740—750 (1904). Normale und anomale Dispersion in nichtleitenden Medien von variabler Dichte. p. 382—394 (1905).

cüle sollen aber wiederum sehr klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sein. Endlich werde (wie bei Lorentz) nur eine einzige Molecülgattung mit einer scharf ausgesprochenen Eigenschwingung angenommen.

Soweit haben wir es mit Vorstellungen zu thun, die den Lorentz'schen ähnlich sind und ähnlich behandelt werden können. Neu ist indessen die Behandlung der Dämpfung.[1] „Soweit diese in früheren Theorieen Berücksichtigung fand, wurde sie stets mittelst einer besonderen Constanten eingeführt, welche entweder einem galvanischen Leitungswiderstand oder einer Art Reibung zugeschrieben wurde, jedenfalls aber von vornherein unbestimmt blieb und auch mit keiner anderen Constanten in Zusammenhang gebracht wurde. Nur Lorentz[2] hat die Vorstellung von Molecülstössen entwickelt, die aber bei unserem Problem, infolge der grossen Abstände der Molecüle, keine Anwendung finden kann. Es bleibt nun noch eine andere Ursache der Dämpfung übrig, nämlich die Energieabgabe durch Strahlung, welche mit jeder Schwingung, die Wellen in das umgebende Medium emittirt, untrennbar verbunden ist und in vollkommen bestimmter Weise von der Amplitude und der Frequenz der Schwingung abhängt. Diese Art der Dämpfung, deren Einführung gar keine neue Constante erfordert, ist unter allen Umständen vorhanden und es fragt sich nur, wie weit man mit ihr in der Erklärung der Thatsachen kommt."

Diese Art der Absorption ist also wesentlich verschieden von der bisher von uns betrachteten, bei der man sich vorstellen muss, dass die Energie der Strahlung auf irgend eine Weise in ungeordnete Molecularbewegung, d. h. in Wärme übergeführt werde. Eine solche Molecularbewegung setzt voraus, dass der Schwerpunkt des Molecüls durch die Einwirkung einer electromagnetischen Welle in Bewegung versetzt werden könne. Diese Möglichkeit besteht aber nur bei den leitenden Körpern, bei denen wir freie und frei bewegliche geladene Partikelchen voraussetzen. Bei isolirenden Substanzen dagegen bestehen die Molecüle zwar aus geladenen Theilen, sind aber als Ganzes electrisch neutral, und es können daher bei ihnen nur Relativbewegungen der geladenen Theilchen gegen den Schwerpunkt des Molecüls, d. h. also intramoleculare Bewegungen, nicht solche des ganzen Molecüls durch electromagnetische Wellen erzeugt werden (d. h. nicht in genügend grossem Maasse). Wenn wir nun freilich die Molecüle nicht als ruhend, sondern im Sinne der kinetischen Gastheorie als in fortschreitender Bewegung befindlich uns vorstellen wollten, dann würden allerdings (wie bei Lorentz) Zusammenstösse mit andern Molecülen, und damit Uebergang der intramolecular erzeugten Schwingungen in ungeordnete Molecularbewegung vor sich gehen können.

Wenn Planck diese Möglichkeit ausschliesst, so geschieht dies in der bewussten Absicht, „zunächst einmal diejenigen Erscheinungen gründlicher kennen zu lernen, welche lediglich den Strahlungs- und Schwingungsvorgängen

1) Wenn wir absehen von den sehr ähnlichen Anschauungen Sellmeier's (§ 139).
2) Vergl. § 183.

bei ruhenden Molecülen entstammen und welche bei der Dispersion, wenn auch vielleicht nicht bei der Absorption, die ausschlaggebenden sind. Denn nur hierdurch kann es gelingen, die in Wirklichkeit vorkommenden Erscheinungen genauer zu analysiren."

Die Absorption besteht also bei Planck wesentlich darin, dass die Molecüle beim Durchstrahlen des Mediums selbst zu Schwingungscentren werden und secundäre Lichtstrahlen aussenden, d. h. also zerstreuend wirken. Der Fall hat somit grosse Aehnlichkeit mit der Zerstreuung des Lichtes durch trübe Medien, und in der That wird die Extinction im Gebiet der Durchsichtigkeit, wo das Mitschwingen der Molecüle schwach ist und wo man daher die Zerstreuung als eine Art Beugung oder Reflexion auffassen kann, durch dieselben Gesetze dargestellt, wie sie Lord Rayleigh für trübe Medien abgeleitet hat. Im Absorptionsgebiet freilich, wo heftiges Mitschwingen stattfindet, fällt die Aehnlichkeit fort. Was aus dem zerstreuten Licht wird, ob man es z. B. als Fluorescenzlicht beobachten muss, wie seine Umwandlung in die thatsächlich zu beobachtende Wärme zu Stande kommt, darüber stellt Planck keine weiteren Beobachtungen an, und hier hat seine Theorie, wie alle übrigen, eine Lücke.

Somit werden in der Planck'schen Theorie sämmtliche Erscheinungen der Dispersion und der Absorption eines Mediums zurückgeführt auf 3 characteristische Constanten: die Anzahl der Molecüle N in der Volumeinheit, die Frequenz n_m der Eigenperiode eines Molecüls und das logarithmische Decrement σ seiner Eigenschwingungen.

187. Die Behandlung des Problems ist ähnlich wie bei Lorentz und führt zunächst zu einer ähnlichen Bestimmung der erregenden Kraft X'. Zum Unterschiede von Lorentz wird aber die Constante s gleich Null gesetzt, indem wir annehmen, dass die in der kleinen um das Molecül beschriebenen Kugel vor sich gehenden Einwirkungen, infolge der unregelmässigen Anordnung der Molecüle, so bedeutend sie im Einzelnen sein mögen, doch auf den Character der sich in grösseren Dimensionen abspielenden geordneten, der optischen Messung zugänglichen Vorgänge keinen Einfluss haben können, da sie sich gegenseitig im Mittel compensiren.

Dann schreibt sich:

$$X' = X + \frac{4\pi}{3} N\mathfrak{x}. \tag{286}$$

In die Gleichung der Molecülschwingungen wird die Dämpfung durch Energieausstrahlung eingeführt. Zu diesem Zwecke geht Planck aus von der früher [1]) von ihm abgeleiteten Gleichung für die electromagnetische Schwingung

1) M. Planck, Ueber electrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden. Wied. Ann. **60**. p. 577—600 (1897). Berl. Ber. 9. p. 151 —170 (1896). Ueber irreversible Strahlungsvorgänge. Berl. Ber. p. 57—68, p. 715—717, p. 1122 —1145 (1897), p. 440—480 (1899). Naturw. Rdsch. **14**. p. 564 (1899).

eines durch Resonanz erregten, und durch Strahlung gedämpften isolirten Resonators. Sei $\mathfrak{x}$ das electrische Moment des Resonators, n_m die Frequenz seiner Eigenschwingungen, σ das als klein gedachte [1]) logarithmische Decrement der Schwingungen, so lautet diese Gleichung

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} = -n_m^2 \mathfrak{x} + \frac{3 c_0^3 \sigma}{2 \pi n_m} X' + \frac{\sigma}{\pi n_m} \frac{\partial^3 \mathfrak{x}}{\partial t^3}. \tag{287}$$

Das dritte Glied rechts ist das Dämpfungsglied. Da nun für eine periodische Function $\mathfrak{x}$ jederzeit $\frac{\partial^3 \mathfrak{x}}{\partial t^3} = -n^2 \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}$, und da n im Gebiete der Absorption nahezu gleich n_m ist, können wir dies Glied auch schreiben:

$$-\frac{\sigma n_m}{\pi} \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}. \tag{288}$$

Die Gleichung hat dann die Form einer durch Reibung gedämpften Schwingung. [2]) Aber es besteht der Unterschied, dass der Coefficient des Reibungsgliedes $\frac{\sigma n_m}{\pi}$ nicht, wie in unseren früheren Entwickelungen, eine ad hoc eingeführte, von der Natur des Mediums abhängige Constante ist, sondern eine mit der Periode der Eigenschwingung und dem logarithmischen Decrement gegebene Grösse. σ ist wiederum, je nach den speciellen Vorstellungen über die Natur des Vorganges, durch andere Grössen bestimmt. Nehmen wir an, dass die Schwingungen in der Bewegung eines einzigen Electrons mit der (electrisch gemessenen) Ladung e und der effectiven (ponderablen plus electromagnetischen) Masse m bestehen, so ist

$$\frac{\mathrm{e}^2}{m} = \frac{3 c_0^3 \sigma}{2 \pi n_m}. \tag{289}$$

Hat das Electron die Form einer Kugel vom Radius ϱ, denkt man sich ferner die Ladung gleichförmig auf ihrer Oberfläche ausgebreitet und die Masse nur als electromagnetische Masse, so ist

$$\varrho = \frac{c_0 \sigma}{\pi n_m}. \tag{290}$$

Das Glied (288) hat Planck in seiner ersten Abhandlung benutzt und erst später auf die exactere Form in (287) zurückgegriffen, um die Verhältnisse im Durchsichtigkeitsgebiet, wo n_m nicht mehr nahezu gleich n ist, besser darstellen zu können.

---

1) Nur dann besitzt der Resonator eine scharf ausgesprochene Eigenperiode.

2) Vergl. auch die elegante Ableitung bei A. H. Bucherer, Mathematische Einführung in die Electronentheorie, p. 142. Leipzig 1904, bei Teubner. 8°. 148 S.

Führen wir wieder X' statt X ein, so wird (287) zu:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} = \left(\frac{2\sigma N c_o^3}{n_m} - n_m^2\right)\mathfrak{x} + \frac{3 c_o^3 \sigma}{2\pi n_m} X + \frac{\sigma}{\pi n_m}\frac{\partial^3 \mathfrak{x}}{\partial t^3}. \tag{291}$$

Der eingeklammerte Coefficient von ϑ muss nothwendig negativ sein, **weil die** Schwingungen des Moleculs sonst nicht stabil sein würden. Daher **muss stets** sein

$$\frac{2\sigma N c_o^3}{n_m^3} = g < 1. \tag{292}$$

Dadurch ist der Vertheilungsdichtigkeit N der Molecüle von **vornherein** eine gewisse obere Grenze gesetzt.

Wir integriren mittelst der Ausdrücke:

$$X = \mathfrak{A}\cdot e^{2\pi i\left(\frac{t}{\tau} - \mathfrak{n}\frac{z}{\lambda}\right)};\ \mathfrak{x} = A\, e^{2\pi i\left(\frac{t}{\tau} - \mathfrak{n}\frac{z}{\lambda}\right)}, \tag{293}$$

wo $\mathfrak{n} = \nu - i\varkappa$ ist. Wir bekommen dann die complexe, mit der Lorentz'schen übereinstimmende Dispersionsformel:

$$\mathfrak{n}^2 - 1 = \frac{\frac{6\sigma c_o^3 N}{n_m}}{n_m^2 - n^2 - \frac{2\sigma c_o^3 N}{n_m} + \frac{\sigma n^3}{\pi n_m} i}. \tag{294}$$

Um dies Resultat mit früheren Formeln vergleichen zu können, **führen** wir λ und λ_m ein, und setzen:

$$\frac{\sigma \lambda_m^3}{\pi} = g', \qquad \text{wo } g' = \frac{4\pi^2 g}{N}. \tag{295}$$

Dann bekommen wir die reellen Dispersionsformeln:[1])

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{3 g \lambda^2 (\lambda^2(1-g) - \lambda_m^2)}{(\lambda^2(1-g) - \lambda_m^2)^2 + \frac{g'^2}{\lambda^2}}, \tag{296a}$$

$$2\nu\varkappa = \frac{3 g g' \lambda}{(\lambda^2(1-g) - \lambda_m^2)^2 + \frac{g'^2}{\lambda^2}}. \tag{296b}$$

---

1) Das Glied (288) führt zu:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{3 g \lambda^2 (\lambda^2(1-g) - \lambda_m^2)}{(\lambda^2(1-g) - \lambda_m^2)^2 + g'^2\lambda^2}; \tag{297a}$$

$$2\nu\varkappa = \frac{3 g g' \lambda^3}{(\lambda^2(1-g) - \lambda_m^2)^2 + g'^2\lambda^2}, \tag{297b}$$

wo $g' = \frac{\sigma\lambda_m}{\pi}$ ist. Diese Formeln stimmen mit den Lorentz'schen (281o, 281p) überein, wobei indessen die Bedeutung der Constanten eine etwas andere ist.

Setzen wir:

$$\alpha = \frac{\lambda_m^2 - (1-g)\lambda^2}{3 g \lambda^2}; \qquad \beta = \frac{\sigma \lambda_m^3}{3 \pi g \lambda^3}, \tag{298}$$

so können wir explicite schreiben:

$$\nu^2 = \frac{\sqrt{(\alpha^2+\beta^2-\alpha)^2+\beta^2}+(\alpha^2+\beta^2-\alpha)}{2(\alpha^2+\beta^2)}, \tag{299 a}$$

$$\varkappa^2 = \frac{\sqrt{(\alpha^2+\beta^2-\alpha)^2+\beta^2}-(\alpha^2+\beta^2-\alpha)}{2(\alpha^2+\beta^2)}. \tag{299 b}$$

188. An der Hand dieser Formeln wollen wir nun die Gestalt der Dispersions- und der Extinctionscurve betrachten.[1]) Dabei müssen wir Folgendes berücksichtigen.

σ ist eine sehr kleine Zahl. $g = \frac{\sigma N \lambda_m^3}{4 \pi^3}$ kann nach (292) jeden beliebigen Werth zwischen 0 und 1 annehmen, je nach der durch N gegebenen Vertheilungsdichte der Molecüle. Es wird infolgedessen ganz von N abhängen, ob der Quotient $\frac{g}{\sigma}$ grosse, mittlere, oder kleinere Werthe annimmt und es wird sich zeigen, dass man dementsprechend drei verschiedene Typen der Dispersions- und Extinctionscurven unterscheiden kann. Wir dürfen ferner nicht vergessen, dass wir nur eine Molecülgattung angenommen haben, dass also unsere Betrachtungen sich nur auf Medien mit einem Absorptionsstreifen beziehen, oder wenn wir diese Einschränkung fallen lassen, auf Spectralbereiche, welche einem Absorptionsstreifen sehr viel näher liegen, als allen übrigen.

189. Betrachten wir zunächst den Fall grosser Vertheilungsdichte der Molecüle, mit dem wir den Verhältnissen, wie sie uns experimentell bekannt geworden sind (nämlich bei festen und flüssigen Körpern) zwar zufolge unserer Grundannahmen nicht entsprechen, aber doch wenigstens sehr nahe kommen.

Typus I. N sehr gross. $\frac{g}{\sigma}$ sehr gross. Maximum von $\varkappa$ gross gegen 1.

Dann ist β sehr klein (solange λ nicht allzu klein gegen λ_m ist). Wir können dann ν^2 und $\varkappa^2$ aus den Gleichungen (299 a, 299 b) nach steigenden Potenzen von β^2 entwickeln, vorausgesetzt, dass nicht $\alpha^2 - \alpha$ klein ist, d. h. dass α entweder nahezu $= 1$, oder nahezu $= 0$ ist. α geht nun, wenn λ von ∞ aus abnimmt, also von Ultraroth nach Ultraviolett, vom negativen Werthe $-\frac{1}{3}\left(\frac{1}{g}-1\right)$ stetig wachsend zu grossen positiven Werthen über.

---

1) Diese Betrachtungen gelten mutatis mutandis auch für die Lorentz'sche Theorie.

Es wird

$$\alpha = 0 \text{ für: } \lambda_1 = \frac{\lambda_m}{\sqrt{1-g}};$$

$$\alpha = 1 \text{ für: } \lambda_2 = \frac{\lambda_m}{\sqrt{1+2g}}.$$

Um diese beiden Wellenlängen, die, wie wir sehen werden, im Absorptionsgebiet liegen, denken wir uns je einen kleinen Bezirk abgegrenzt, den wir bei der Reihenentwickelung ausschliessen. Dann erhalten wir:

1. Gebiet der normalen Dispersion.

Für

$$\lambda < \lambda_2 \text{ (violette Seite)}$$

$$\lambda > \lambda_1 \text{ (rothe Seite)}$$

wird:

$$\nu^2 = 1 - \frac{1}{\alpha}; \qquad \varkappa^2 = \frac{\beta^2}{4\alpha^3(\alpha-1)}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{1}{\nu^2 - 1} + \frac{1}{3} = \frac{\lambda_m^2}{3g}\left(\frac{1}{\lambda_m^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right) \tag{299c}$$

oder:

$$\nu^2 - 1 = \frac{\frac{3g}{1-g}\lambda^2}{\lambda^2 - \frac{\lambda_m^2}{1-g}}$$

oder:

$$\frac{\nu^2+2}{\nu^2-1} = \frac{\lambda_m^2}{g}\left(\frac{1}{\lambda_m^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right). \tag{299d}$$

Wir bekommen also dieselben Formeln (281) und (282) wie Lorentz. Nur ist $s = o$, und die physikalische Bedeutung der Constanten g eine etwas andere, und zwar einerseits eine speciellere, weil sie eine bestimmte Vorstellung von der Natur der Dämpfung zur Grundlage hat, andererseits aber auch eine allgemeinere, weil sie die Einführung der Masse eines schwingenden Electrons (die im Planck'schen g nicht vorkommt) entbehrlich macht. Wollte man annehmen, dass die Schwingungen in der Bewegung eines einzigen Electrons beständen, so können wir g unter Benutzung von (289) genau die Lorentz'sche Bedeutung geben.

ν nimmt also in diesem Gebiete normaler Dispersion mit abnehmendem λ zu.

$$\text{Für } \lambda < \lambda_2 \text{ ist } \nu < 1,$$

$$\lambda > \lambda_1 \text{ „ } \nu > 1,$$

$$\lambda = 0 \text{ „ } \nu = 1,$$

$$\lambda = \infty \text{ „ } \nu^2 = \frac{1+2g}{1-g} = \text{Dielectricitätsconstante.}$$

(Clausius-Mosotti'sche Formel).

$$\varkappa^2 = \frac{\beta^2}{4\alpha^3(\alpha-1)} = \frac{9\sigma^2 g^2 \lambda_m^6 \lambda^2}{4\pi^2[\lambda_m^2-(1-g)\lambda^2]^3[\lambda_m^2-(1+2g)\lambda^2]},$$

ist sehr klein und verschwindet für $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$ ganz. Die quantitative Prüfung dieser Formel würde vielleicht bei atmosphärischer Luft möglich sein.

2. Gebiet der anomalen Dispersion.

a) Gebiet zwischen den um λ_1 und λ_2 abgegrenzten Gebieten.

$$\lambda_2 < \lambda < \lambda_1 .$$

Hier wird:

$$\nu^2 = \frac{\beta^2}{4\alpha^3(1-\alpha)} = \frac{9\sigma^2 g^2 \lambda_m^6 \lambda^2}{4\pi^2(\lambda_m^2-(1-g)\lambda^2)^3[(1+2g)\lambda^2-\lambda_m^2]} \text{ (klein)},$$

$$\varkappa^2 = \frac{1}{\alpha} - 1 = \frac{(1+2g)\lambda^2-\lambda_m^2}{\lambda_m^2-(1-g)\lambda^2} \text{ (mittelgross).}$$

Es ist:

$$\nu_{\text{Minimum}} \text{ für } \lambda^2 = \frac{\lambda_m^2}{\sqrt{(1-g)(4+5g)}-(1-g)}.$$

$\varkappa$ wächst mit zunehmendem λ, und zwar wird

$$\varkappa = 1 \text{ für } \lambda = \frac{\lambda_m}{\sqrt{1+\frac{g}{2}}};$$

$$\varkappa = \sqrt{2} \;\;,,\;\; \lambda = \lambda_m .$$

Wir wollen im Folgenden das Gebiet, in welchem $\varkappa > 1$ ist, das Gebiet „metallischer Absorption“ nennen, das somit nicht mit dem ganzen Gebiet anomaler Dispersion zusammenfällt, sondern nur einen Bruchtheil desselben bildet.

b) Gebiet um λ_2 herum,

$\alpha - 1$ von der Grössenordnung β. Hier wird

$$\nu^2 = \frac{\sqrt{(\alpha-1)^2+\beta^2}+\alpha-1}{2} \text{ (klein)},$$

$$\varkappa^2 = \frac{\beta}{2} \text{ (klein).}$$

$$\text{Für } \lambda_2 \text{ wird: } \nu^2 = \frac{\beta}{2} = \varkappa^2 = \frac{\sigma(1+2g)^{\frac{3}{2}}}{6\pi g}.$$

Hier schneiden sich also Dispersionscurve und Extinctionscurve, indem mit wachsender Wellenlänge ν kleiner, $\varkappa$ grösser wird.

c) Gebiet um λ_1 herum.

α nahezu $= 0$, und zwar von der Grössenordnung β. Dann wird

$$\nu^2 = \frac{\sqrt{\alpha^2+\beta^2}-\alpha}{2(\alpha^2+\beta^2)} \quad \text{(gross)},$$

$$\varkappa^2 = \frac{\sqrt{\alpha^2+\beta\ }+\alpha}{2(\alpha^2+\beta^2)} \quad \text{(gross)}.$$

Für

$$\alpha = \frac{\beta}{\sqrt{3}},$$

oder

$$\lambda^2 = \frac{\lambda_m^2}{(1-g)}\left(1 - \frac{\sigma}{\pi\sqrt{3(1-g)}}\right)$$

wird

$$\varkappa_{\max}^2 = \frac{3\sqrt{3}}{8\beta}$$

Für λ_1 wird

$$\nu^2 = \varkappa^2 = \frac{1}{2\beta} = \frac{3\pi g}{2\sigma(1-g)^{\frac{3}{2}}},$$ also zweiter Schnittpunkt der

Dispersions- und Extinctionscurve.

Nunmehr wächst ν mit zunehmendem λ weiter, während $\varkappa$ abnimmt.

Für $\alpha = -\frac{\beta}{\sqrt{3}}$ (und dementsprechenden λ) wird:

$$\nu_{\max} = \frac{3\sqrt{3}}{8\beta}.$$

Das Verhalten der beiden Curven ist ungefähr aus Fig. 17 ersichtlich. Characteristisch ist: Breites Gebiet anomaler Dispersion, Unsymmetrie der Curven, und zwar für ν der steile Abfall auf Seite der kurzen, für $\varkappa$ auf Seite der langen Wellen. λ_m liegt auf Seite der kürzeren Wellen vom Maximum der Absorption aus.

Mit wachsendem N, d. h. wachsender Dichte, erfolgt eine Verbreiterung des Streifens metallischer Absorption ($\varkappa > 1$) hauptsächlich nach rechts (längere Wellen), während er nach links nie über eine bestimmte mässige Grenze $\lambda = \frac{2}{3}\lambda_m$ hinausrückt. Ferner rückt $\varkappa_{\max}$ nach rechts. Daher können Abweichungen vom Beer'schen Gesetz der Proportionalität von Absorption und Vertheilungsdichte möglich werden.

190. Typus II. N klein, $\frac{g}{\sigma}$ klein, $\varkappa_{\max}$ klein gegen 1.

Da σ klein, muss g von höherer Ordnung klein sein. Dadurch wird β gross, während α grosse, mittlere, kleine Werthe annehmen kann. Nehmen wir

der Allgemeinheit halber α von gleicher Grössenordnung wie β, so ergiebt sich durch passende Entwickelung:

$$\nu = 1 - \frac{\alpha}{(2\alpha^2 + \beta^2)} \text{ (nahe gleich 1).}$$

$$\varkappa = \frac{\beta}{2(\alpha^2 + \beta^2)} \text{ (klein).}$$

Die Extinctionscurve hat die Form eines symmetrisch zu λ_m und steil abfallenden Berges. Die Dispersionscurve verläuft ebenfalls symmetrisch zu

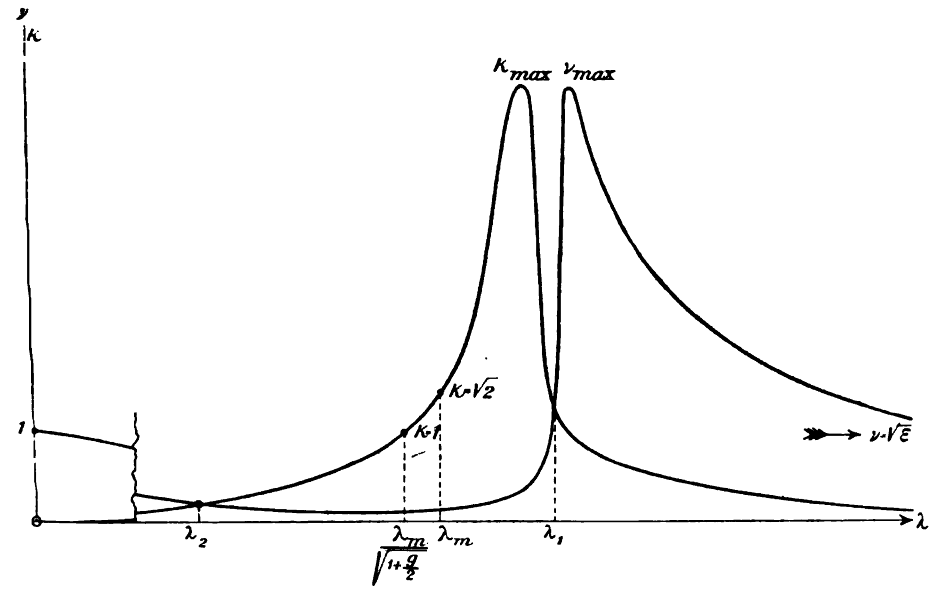


Fig. 17.

λ_m, und zwar links < 1, rechts > 1, aber immer nahe gleich 1. Das Gebiet anomaler Dispersion ist sehr eng, der Absorptionsstreifen schmal und scharf, sein Einfluss erstreckt sich nicht weit in die Ferne. Das Beer'sche Gesetz ist erfüllt.

191. Typus III. $\frac{g}{\sigma}$ mittelgross, N mittelgross, $\varkappa_{max}$ mittelgross.

Dieser Typus bildet den Uebergang zwischen I und II, indem das zuerst schmale Gebiet anomaler Dispersion und Absorption mit wachsendem N sich unsymmetrisch verbreitert, wobei $\varkappa_{max}$ sich nach rechts verschiebt, ν_{min} immer kleiner, ν_{max} immer grösser wird und das Beer'sche Gesetz aufhört zu gelten.

192. Zur Prüfung der Planck'schen Theorie kommen in erster Linie Gase in Betracht, da man in ihnen mit gewisser Annäherung die Molecüle als gleichartige, ruhende, hinreichend weit von einander entfernte Resonatoren

ansehen kann. Leider liegt indessen nur sehr wenig experimentelles Material vor. Kohlensäure zeigt nach den Messungen von Angström[1]) über Absorption im Ultraroth, namentlich in der Verbreiterung des Streifens bei 2.6μ mit zunehmender Dichte des Gases[2]), der Theorie entsprechende Erscheinungen. Auch die Kirchner'schen Betrachtungen[3]) über optische Resonanzerscheinungen an Bromsilberplatten lassen sich mit dem Typus II in Einklang bringen.

Ferner würden sehr verdünnte Lösungen in Betracht kommen, sofern man vom Einfluss des Lösungsmittels absehen darf. Bei Dispersionserscheinungen wird letzteres nicht vernachlässigt werden dürfen, wohl aber kann man es bei Absorptionsvorgängen als vollkommen durchsichtig und demnach ohne Einfluss auffassen. Neuere Messungen von Stöckl[4]) für nicht dissociirte Farbstoffe in sehr verdünnter Lösung geben in der That Extinctionscurven vom Typus II.

193. Unter gewissen Voraussetzungen kann man in der Planck'schen Theorie die Absorption aus Dispersionsbetrachtungen berechnen. Nach (299d) findet man bei bekannter Dispersion λ_m und g. Nehmen wir nun einen Körper, der mit Sicherheit nur ein schwingendes Electron pro Molecül enthält (und das ist für Wasserstoff sehr wahrscheinlich), so können wir aus (292) unter Einsetzung der Loschmidt'schen Zahl

$N = 2{,}76 \cdot 10^{19}$ (bei 1 Atm. Druck und 0° C.)

σ und damit die Absorption berechnen.

Nach den Lorentz'schen Berechnungen (pag. 393) ergiebt sich für Wasserstoff:

$$g = 9{,}34 \cdot 10^{-5}; \qquad \lambda_m = 83{,}1\ \mu\mu;$$

und daraus:

$$\sigma = 7{,}3 \cdot 10^{-7}.$$

In der That ist also das Dämpfungsdecrement für Wasserstoff bei 0° C. der Voraussetzung gemäss eine sehr kleine Zahl. Messungen über die Absorption des Wasserstoffs zur Verification dieses Resultats liegen noch nicht vor.

Lorentz[5]) berechnet seine durch (281i) definirte Dämpfungsconstante τ_1 aus den Messungen von Angström[6]) an der Kohlensäure. Diese zeigt

1) K. Ångström, Ueber die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure, von der Dichte. Drude's Ann. **6**. p. 163—173 (1901). Öffv. Vet. Ak. Förh. p. 371—380 (1901).

2) Wenn der Streifen nicht etwa als spectral auflösbare Bande aufzufassen ist.

3) Vergl. § 341.

4) Vergl. § 293.

5) H. A. Lorentz, Versl. k. Ak. van Wet. **14**. p. 518—553. p. 577—581 (1905/6).

6) K. Ångström. Wied. Ann. **39**. p. 267 (1890). Besser wären die neuen Messungen von Paschen (vergl. Bd. III. p. 353) verwendet worden.

einen Absorptionsstreifen im Ultraroth zwischen $2{,}358\,\mu$ und $3{,}016\,\mu$, aus dessen von Angström ungefähr angegebener Gestalt folgt:

$$\tau_1 = 10^{-14}\ sec.$$

Die Beobachtungen von Hallo[1]) über die Breite der D-Linien liefern für Natriumdampf

$$\tau_1 = 12\ bis\ 24 \cdot 10^{-12}\ sec.$$

Daraus lässt sich ableiten, dass in der Na-Flamme etwa 6 bis 12000 Schwingungen ungestört stattfinden, in der Kohlensäure nur einige wenige.

Die mittlere Zeit, welche nach der kinetischen Gastheorie zwischen zwei Stössen eines Molecüls verläuft, beträgt für CO_2

$$1{,}8 \cdot 10^{-10}\ sec.,$$

ist also viel grösser als τ_1. Daraus scheint hervorzugehen, dass weniger die Stösse zwischen den Molecülen, als Vorgänge innerhalb des Molecüls das ungestörte Anwachsen der Electronenschwingungen stören.

Die an den Schwingungen betheiligte Molecülzahl N ergiebt sich für CO_2 zu $6 \cdot 10^{17}$, für Na-Dampf nach den Messungen von Hallo und Geest[2]) über magnetische Drehung und Doppelbrechung unter Benutzung zu diesem Zweck vervollständigter Gleichungen zu $4 \cdot 10^{14}$. Damit erhält man für Na-Dampf die Dichte $12 \cdot 10^{-9}$, die viel kleiner als die direct gemessene sein soll. Daraus würde folgen, dass nicht alle Natriumatome, sondern nur ein kleiner Theil an den Lichterscheinungen betheiligt ist. Derselbe Schluss trifft für CO_2 zu.

Lorentz lässt die Planck'sche Annahme über die Ursache der Absorption nicht gelten, da man damit viel zu kleine Werthe erhalte. Das Planck'sche Dämpfungsglied lässt sich nach (287), (288), (289) schreiben

$$\frac{2n^2 e^2}{3m\,c_0^3}\,\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t}.$$

Also spielt

$$\frac{2n^2 e^2}{3c_0^3},$$

die Rolle der Dämpfungsconstanten γ in (281 h). Diese berechnet sich für CO_2 für den Werth n, der der Mitte des Absorptionsstreifens $2{,}60\,\mu$ entspricht,

1) J. J. Hallo, De magnetische draiing van het polarisatievlak in de nabijheid van een absorptieband. Diss. Amsterdam (1902).

2) J. Geest, De magnetische dubbelbreking van natriumdamp in de nabijheid van de absorptiebanden. Diss. Amsterdam (1904).

zu $2,0 \cdot 10^{-21}$, während der Werth, den man nach (281 i) aus τ_1 ableitet, $4,0 \cdot 10^{-9}$ beträgt. Ebenso erhält man für die Na-flamme statt $1.2 \cdot 10^{-16}$ bis $0.6 \cdot 10^{-16}$ nur $4.0 \cdot 10^{-20}$.

194. Zum Vergleich mit früheren Theorieen sei noch Folgendes bemerkt: Die Helmholtz'sche Theorie in der Reiff-Drude'schen Fassung identificirt, wie wir wissen, X' ohne weiteres mit X. Man kann diese Theorie in derselben Weise behandeln, wie die Planck'sche, wobei dann

$$\alpha = \frac{\lambda_m^2 - \lambda^2}{3 g \lambda^2}; \qquad \beta = \frac{\sigma \lambda_m}{3 \pi g \lambda}$$

werden würde. Es lassen sich dann wieder 3 Typen unterscheiden, wobei aber $\varkappa_{max}$ stets dicht bei λ_m liegt und mit wachsendem N sich nicht verschiebt. Der Streifen metallischer Absorption ($\varkappa > 1$) verbreitert sich mit wachsendem N, aber nur nach Seite der kürzeren Wellen, während er nach Roth durch den festen Werth λ_m begrenzt ist.

Man erhält die Planck'sche Theorie aus der Lorentz'schen, wenn man $s = 0$ setzt, die Helmholtz'sche für $s = -\frac{1}{3}$. Die Bedeutung von g ist freilich in den drei Theorieen eine verschiedene.

Endlich sei noch bemerkt, dass alle diese Theorieen dem Einfluss der Temperatur auf die Dispersionserscheinungen Rechnung tragen, insofern N durch die Temperatur verändert wird.

Theorie von Larmor.

195. In seiner dynamischen Theorie des Aethers hat Larmor[1]), indem er dem Aether nur Trägheit und rotatorische Elasticität zuschreibt, die electrischen und optischen Erscheinungen darzustellen versucht und dabei auch eine aus dieser Anschauung fliessende Dispersionstheorie gegeben. Es ist im Rahmen dieses Buches unmöglich, auf die Voraussetzungen und Begriffe Larmor's einzugehen. Wir können nur erwähnen, dass er zu denselben Beziehungen wie in § 182 gelangt, und durch Unterscheidung einer „erregenden" Kraft

$$X' = X + \frac{4}{3} \pi \mathfrak{P}_x$$

eine mit der Lorentz'schen (281) übereinstimmende Dispersionsformel mit anderer Bedeutung der Constanten, und damit anderer Deutungsmöglichkeit erhält. Absorption, insbesondere bei Metallen, wird dargestellt durch Einführung eines den Leitungsstrom characterisirenden Gliedes. Wir kommen hierauf im Abschnitt über Dispersion der Metalle zurück.

1) Joseph Larmor, A dynamical theory of the electric and luminiferous Medium.
I. Phil. Trans. **185**. p. 719—823 (1894).
II. „ „ **186**. p. 695—743 (1895).
III. „ „ **190**. p. 206—299 (1897).

Theorieen von Nagaoka und J. J. Thomson.

196. Im Anschluss an die Lorentz-Planck'sche Theorie betrachten wir die speciellen Vorstellungen von Nagaoka und J. J. Thomson über die Structur der schwingenden Electronensysteme. Nagaoka[1]) stellt sich ein Atom vor, bestehend aus einem positiv geladenen Kern, umgeben von zahlreichen negativ geladenen Electronen. Von diesen soll ein kleiner Bruchtheil einen Ring bilden, der mit einer gewissen Geschwindigkeit um das positive Centrum rotirt. Die andern negativen Electronen beschreiben isolirte Bahnen, oder bilden ähnliche regelmässige Systeme. Das ganze Atom sei electrisch neutral, d. h. die positive Ladung des Kernes sei numerisch gleich derjenigen sämtlicher Electronen. Unter diesen Umständen ist die Anziehungskraft des positiven Kerns auf den Electronenring genügend gross, um das (uns hier interessirende) System Kern — rotirender Ring bei kleinen Störungen als stabil zu betrachten.

Das Problem wird nun ähnlich behandelt wie die von Maxwell[2]) durchgeführte Theorie des Saturnringes, nur mit dem Unterschiede, dass die Theilchen des Ringes sich abstossen, statt anziehen.

Nennen wir E die Ladung des positiven Kernes, e die Ladung eines Electrons, a die Entfernung Kern—Electron (Radius des Ringes), ξ die Verschiebung eines Electrons senkrecht zur Ringebene. Dann wirkt bei einer Verschiebung ξ auf das Electron eine Kraft

$$-\frac{\mathrm{e}E}{a^3}\xi \tag{300}$$

(analog der „quasielastischen" Kraft, die hiermit electrisch begründet wird).

Nagaoka berücksichtigt ferner (unabhängig von Planck, dem indessen die Priorität gebührt) die Dämpfung durch Ausstrahlung, die er durch ein $\frac{\partial \xi}{\partial t}$ proportionales Glied ausdrückt. Einen Unterschied zwischen Feldintensität und der das Electron erregenden Kraft macht er nicht. Somit lauten seine Bewegungsgleichungen für das Electron (Masse m) und den positiven Kern (Verschiebung x) Masse M, Electronenzahl N, a_m ein Mittelwerth):

$$m\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\mathrm{e}X - \frac{\mathrm{e}E}{a^3}\xi - \gamma_m\frac{\partial \xi}{\partial t} \tag{301 a}$$

$$M\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = EX - \frac{N\mathrm{e}E}{a_m^3}x - \gamma_M\frac{\partial x}{\partial t}. \tag{301 b}$$

---

1) H. Nagaoka, On a dynamical System illustrating the Spectrum-Lines and the Phenomena of Radio-activity. Report of Tokyo Physico-Mathematical Society, Dec. (1903). Nature **69**. p. 392—393 (1904). **70**. p. 124—125 (1904). Kinetics of a System of Particles illustrating the Line and the Band-Spectrum and the Phenomena of Radioactivity. Phil. Mag. (6). **7**. p. 445—455 (1904). Phys. Zs. **5**. p. 517—521 (1904). Math. and Phys. Soc. Tokyo **2**. p. 140-141 (1904). Dispersion of Light due to Electron-Atoms. Tokyo Sugaku-Butsurigakkwai Kiji-Gaiyo. II. p. 580—285 (1904). Relation between the Index of Refraction and density. ibid. p. 293—295. Vergl. auch G. A. Schott, A dynamical System illustrating the Spectrum-Lines and the Phenomena of Radio-Activity. Nat. **69**. p. 437 (1904). Phil. Mag. (6) **8**. p. 384—387 (1904). Nat. **70**. p. 176 (1904).

2) C. Maxwell, Collected papers I, p. 288. Cambridge 1890.

Sie stimmen überein mit den Helmholtz-Reiff-Drude'schen und führen zu denselben Dispersionsformeln mit physikalisch anders und besser definirten Constanten.

197. Thomson[1]) stellt sich ein Atom vor als einen gleichmässig von positiver Electricität erfüllten kugelförmigen Raum, in welchem negative Electronen eingebettet sind. Die eingehende Discussion der Gleichgewichtsverhältnisse scheint Thomson zu zeigen, dass diese Electronen sich auf concentrischen, in rascher Rotation befindlichen Kugelflächen anordnen werden. Jedes Electron vermag um seine Gleichgewichtslage Schwingungen auszuführen. Da die Behandlung des Problems grosse Schwierigkeiten bietet, wird wie bei Nagaoka die vereinfachende Annahme concentrischer, schnell rotirender Ringe eingeführt. Wenn das System als Ganzes unelectrisch sein soll, muss die positive Ladung so gross sein, wie die Ladung sämmtlicher Electronen. Durch Abgabe bezw. Aufnahme von Electronen wird das System zu einem positiven bezw. negativen Ion.

Denken wir uns nun ein einatomiges Gas, dessen Atome als Ganzes unelectrisch und von der eben beschriebenen Structur sind. Eine von aussen einwirkende electrische Kraft wird die Electronen und den Mittelpunkt der Kugel nach entgegengesetzten Seiten verschieben. Thomson versucht dann zu zeigen, dass die Kraft, mit der die Electronen bezw. die Kugel in die Gleichgewichtslage zurückgezogen werden, proportional der Verschiebung ist. Sei r die Anzahl der Electronen, ξ_r die Verschiebung eines Electrons, x die Verschiebung des Kugelmittelpunkts, e die Ladung eines Electrons, $E = r\mathrm{e}$ die gesammte positive Ladung, ϱ ihre Dichte, N die Zahl der Atome pro Volumeneinheit. Dann ist die Kraft, welche die Electronen bezw. die Kugel in die Ruhelage zurücktreibt,

$$\frac{4}{3}\pi\varrho\,\mathrm{e}\,\Sigma(x-\xi_r). \tag{302}$$

Hier haben wir also wie bei Nagaoka eine nicht ad hoc eingeführte, sondern electrisch begründete quasielastische Kraft.

Die auf ein Electron wirkende electrische Kraft ergiebt sich ähnlich wie bei Lorentz-Planck

$$X' = X + \frac{4}{3}\pi N(Ex - \Sigma\,\mathrm{e}\,\xi_r). \tag{303}$$

Die Bewegungsgleichungen für Electronen und Kugel werden, wenn m die Masse eines Electrons, M die Masse der Kugel ist:

---

1) J. J. Thomson, On the Structure of the Atom: an Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a number of Corpuscles arranged at equal Intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the results to the Theory of atomic Structure. Phil. Mag. (6) **7.** p. 237—265 (1904). — On the number of Corpuscles in an Atom. Phil. Mag. (6) **11.** p. 769—781 (1906).

$$m \frac{\partial^2 \Sigma \xi_r}{\partial t^2} = - X' E + \frac{4}{3} \pi \varrho e \Sigma (x - \xi_r), \tag{304a}$$

$$M \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = + X' E - \frac{4}{3} \pi \varrho e \Sigma (x - \xi_r). \tag{304b}$$

Setzt man:

$$\frac{3 \pi m c_o^2}{\varrho e} = \lambda_m^2; \tag{305}$$

$\frac{N E}{\varrho} = g =$ Volum der Atome pro Volumeneinheit (da $\frac{E}{\varrho}$ gleich dem Volum der Kugel positiver Electrisirung),

so erhält man die Dispersionsformel [1]):

$$\nu^2 - 1 = \frac{\frac{3g}{(1-g)} \lambda^2}{\lambda^2 - \frac{M}{(M + mr)(1-g)} \cdot \lambda_m^2}, \tag{306}$$

und für $\lambda = \infty$

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} = g \text{ (Clausius-Mosotti'sche Formel).}$$

Für ein zweiatomiges Gas, welches aus zwei entgegengesetzt geladenen Ionen von derselben Structur zusammengesetzt zu denken ist, muss auch die gegenseitige Verschiebung der Ionen unter dem Einfluss der electrischen Kraft der Lichtwelle durch ein Glied ausgedrückt werden.

Für Wasserstoff ergiebt eine numerische Durchrechnung nur ein Electron pro Atom, analog den Rechnungen in § 174.

c) Molecül-Leitungstheorieen.

198. Diese Theorieen nehmen electrische Schwingungen innerhalb der Molecülsubstanz an. Sie sind älteren Datums und durch die Electronentheorieen völlig in den Hintergrund gedrängt worden. Zeitlich die erste ist die Koláček'sche, wir wollen aber die Betrachtungen Drude's [2]), als die anschaulicheren, an die Spitze stellen.

1. Theorie von Drude.

Das Medium sei ein Gemisch von Aether und Molecülen. Der Aether habe die Dielectricitätsconstante ε_o; die Molecüle werden aufgefasst als leitende Resonatoren.

Für die electrischen Schwingungen in einem gradlinigen, der x-Achse parallelen Resonator können wir bekanntlich folgendermaassen eine Differentialgleichung ableiten. Sei J die Stromstärke, S die Selbstinduction, C die Capacität, $V_1 - V_2$ die Potentialdifferenz an den Enden des Resonators, w der

---

1) Vergl. die Formeln (281) und (299d) bei Lorentz und Planck.

2) P. Drude, Physik des Aethers. Stuttgart 1894. p. 518—533.

specifische Widerstand, sämmtlich gemessen in electrostatischem Maass. Ferner sei $X' \cdot d$ die über die ganze Länge des Resonators summirte, durch äussere Ursachen in der Leitung hervorgerufene electrische Kraft. Dann muss sein

$$Jw = V_1 - V_2 - S\frac{\partial J}{\partial t} + X'd. \tag{307}$$

Da nun

$$J = -C\frac{d(V_1 - V_2)}{dt} \tag{308}$$

ist, so folgt durch Elimination von $(V_1 - V_2)$ die Differentialgleichung der Schwingungen:

$$\frac{J}{C} + w\frac{dJ}{dt} + S\frac{d^2J}{dt^2} = d \cdot \frac{dX'}{dt}. \tag{309}$$

Diese Gleichung muss also auch für die als Resonatoren betrachteten Molecüle gelten.

Wir wollen nun innerhalb des Mediums einen zu x senkrechten Querschnitt S betrachten. Sei u die x-Componente der Stromdichte durch diesen Querschnitt. Diese setzt sich zusammen aus der Stromdichte u_o im Aether und u_m in den von S geschnittenen Molecülen. Nehmen wir nur eine Gattung Molecüle an und bezeichnen die Summe ihrer in S liegenden Querschnitte mit q, dann ist der Strom durch S:

$$Su = u_o(S - q) + u_m q, \tag{310}$$

oder, wenn die Molecüle so wenig dicht liegen, dass q klein gegen S,

$$u = u_o + u_m\frac{q}{S}. \tag{311}$$

Nun ist nach Maxwell die Stromdichte im Aether:

$$u_o = \frac{\varepsilon_o}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t},$$

wo X die electrische Kraft und ε_o die Dielectricitätsconstante des die Molecüle umgebenden Aethers sei.

Die Stromdichte u_m in den Molecülen gehorcht nach unserer Auffassung einer Gleichung von der Form (309), worin wir u_m statt J setzen. Wir wollen nun annehmen, dass die Kraft X' innerhalb des Molecüls der Kraft X im umgebenden Aether proportional sei, und schreiben darum die rechte Seite von (309) gleich $\frac{\varepsilon_m}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t}$, wo ε_m eine für das Molecül characteristische Constante ist. Wir wollen ferner die Voraussetzung machen, der Querschnitt S sei so gross, dass die in ihm liegende Molecülzahl dieselbe sei, wie auch immer S im Körper liegen möge (was bei einem isotropen Medium selbst-

verständlich erlaubt ist). Dann ist $\frac{q}{S}$ eine Körperconstante, die wir in die Coefficienten der für u_m geltenden Gleichung (309) hineinnehmen wollen, und wir dürfen für (311) einfach schreiben

$$u = u_o + u_m. \tag{311a}$$

Schreiben wir nun noch die $\frac{q}{S}$ enthaltenden Coefficienten von (309) in in einer allgemeinen Form, so bekommen wir:

$$u_m + a_m \frac{\partial u_m}{\partial t} + b_m \frac{\partial^2 u_m}{\partial t^2} = \frac{\varepsilon_m}{4\pi} \frac{\partial X}{\partial t}. \tag{312}$$

Diese Gleichung der Molecülschwingungen verbinden wir wieder mit den Maxwell'schen Gleichungen, und führen die Behandlung durch wie auf pag. 373.

Integriren wir demgemäss durch Ausdrücke von der Form e^{int}, so folgt aus (312)

$$u_m (1 + i n a_m - n^2 b_m) = \frac{\varepsilon_m}{4\pi} \frac{\partial X}{\partial t}. \tag{313}$$

Dann wird (311a) zu

$$u = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial X}{\partial t} \left\{ \varepsilon_o + \frac{\varepsilon_m}{1 + i n a_m - n^2 b_m} \right\}, \tag{314}$$

wo der Klammerausdruck wieder als complexe Dielectricitätsconstante $\varepsilon' = (\nu - i\varkappa)^2$ aufgefasst wird und nach Trennung des Reellen vom Imaginären, und Einführung von

$$\tau_m = 2\pi \sqrt{b_m}; \quad g = 2\pi a_m; \quad \lambda = c_o \tau_m; \quad \lambda_m = c_o \tau_m \tag{315}$$

die Dispersionsformeln ergiebt:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \varepsilon_o = \frac{\varepsilon_m \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \tag{316a}$$

$$2 \nu \varkappa = \frac{\varepsilon_m g \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}. \tag{316b}$$

Diese stimmen mit den Ketteler-Helmholtz'schen überein, wenn wir die Dielectricitätsconstante des Aethers im Medium $\varepsilon_o = 1$ setzen.

Wir sehen ferner, dass die Absorption hier als Joule'sche Wärme gedeutet wird, insofern diese nach der Art unserer Herleitung in dem Coefficienten a_m steckt.

Die Erweiterung der Theorie auf mehrere Molecülsorten erfolgt, indem man statt (311 a) setzt

$$u = u_o + \Sigma u_m.$$

199. Auch auf Molecüle aus isolirendem Material sind die Drude'schen Betrachtungen anwendbar, wenn wir annehmen, dass die Dielectricitätsconstante ε_m des Molecüls sich von dem ε_0 des umgebenden Mediums (Aethers) unterscheidet. Denn dann muss eine einmalige electrische Störung, welche sich in das Molecül hinein fortpflanzt, mehrfach an seinen Grenzen partiell reflectirt werden, so dass sie im Molecül hin und her oscillirt. Das Molecül muss also Eigenschwingungen besitzen, und unter dem Einfluss einer äusseren periodischen electrischen Kraft erzwungene Schwingungen vollführen. Dies führt für die Stromstärke im Molecül zu einer (309) analogen Gleichung, in der indessen das (die Joule'sche Wärme enthaltende) Glied mit $\frac{\partial J}{\partial t}$ nur dann auftritt, wenn wir neben Verschiebungs- auch Leitungsströme im Molecül zulassen.

200. Drude[1]) bemerkt später, dass die Auffassung der Molecüle als electrische Resonatoren wenig wahrscheinliches habe, denn bei einem Resonator von der Grössenordnung der Molecüle (nicht viel grösser als 10^{-6} mm) müsse man wesentlich schnellere Schwingungen annehmen, als sie einem Absorptionsstreifen in Ultraroth den viele Körper zeigten, entspräche. Es sei daher die Auffassung der Electronentheorieen (Schwingungen geladener Theilchen, durch eine verhältnissmässig geringe Kraft in ihre Ruhelage gezogen, daher langsamere Schwingungen) vorzuziehen. Wohl aber könne man diese Auffassung bei den neuerdings studirten Resonanzerscheinungen für Lichtwellen (vgl. § 339ff.) zulassen, da die resonirenden Theilchen hier wesentlich grösser sind.

Theorie von Koláček.

201. Koláček[2]) geht (zeitlich früher) von derselben Annahme aus wie Drude, indem er die Molecüle als Resonatoren, und zwar als leitende, im Aether eingebettete Kugeln betrachtet. Seine Ableitung führt zu nahezu denselben Dispersionsformeln, wird aber durch complicirende Nebenannahmen sehr unübersichtlich und unanschaulich. Wir begnügen uns daher mit einigen kurzen Angaben.

Betrachten wir einen Punkt im Aether des lichtdurchstrahlten Mediums. Dann zerlegen wir die periodische electrische Kraft daselbst in zwei Componenten:

X_o, herrührend von den Schwingungen im Aether,

X_m, „ „ „ „ in den benachbarten Molecülen.

X_m ist durch ein Massenpotential darstellbar[3]) und somit ΔX_m und $\frac{\partial^2 X_m}{\partial z^2} = 0$. Setzen wir ferner ε und μ für Aether gleich 1, und be-

1) P. Drude in Winkelmann, Handbuch der Physik. 2. Aufl. IV. p. 1320 (1906). Leipzig bei J. A. Barth.

2) F. Koláček, Versuch einer Dispersionserklärung vom Standpunkte der electromagnetischen Lichttheorie. Wied. Ann. 32. p. 224—255. 428—438 (1887).

3) Dies ist aber bei veränderlichen Zuständen wohl nicht mehr angängig.

trachten wir ein Volum, das viele Molecüle enthalte, aber klein gegen eine Lichtwelle sei, mit den Mittelwerthen $\overline{X_o}$ und $\overline{X_m}$. Dann lässt sich die Schwingungsgleichung für Aether schreiben:

$$\frac{\partial^2 \overline{X_o}}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 \overline{X_m}}{\partial t^2} = c_o^2 \frac{\partial^2 \overline{X_o}}{\partial z^2}, \tag{317}$$

und dies ist die eine Hauptgleichung.

$\overline{X_m}$, die Einwirkung der Molecülschwingungen auf einen Aetherpunkt, lässt sich als Function der Dimensionen im Molecül darstellen.

Die zweite Hauptgleichung wird gebildet durch die Differentialgleichung der Schwingungen in den Molecülen, indem diese als leitende Kugeln aufgefasst werden. Infolge der Berücksichtigung der Anordnung und des Durchmessers der Molecüle gestaltet sich die Form dieser Gleichung sehr unübersichtlich. Es genüge der Hinweis, dass die Integration zu folgenden Dispersionsformeln führt.

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \frac{D \lambda_m^2 (\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2 \lambda^2}, \tag{318 a}$$

$$2 \nu \varkappa = \frac{D'' \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g'^2 \lambda^2}. \tag{318 b}$$

Goldhammer[1]) weist dann nach, dass Koláček's Theorie nur für solche Körper gültig ist, deren specifischer Widerstand unendlich ist, d. h. nur für Isolatoren, nicht für Metalle.

202. Von Hasenöhrl[2]) ist das Problem in ähnlicher Form wie in der Lord Rayleigh'schen Theorie trüber Medien behandelt worden. Er untersucht die Absorption electrischer Wellen in einem Medium, das aus gleichförmig vertheilten Kugeln isolirender Substanz von anderer Dielectricitätsconstante als der umgebende Aether besteht. Dabei ergiebt sich unter anderem auch eine complexe Dispersionsformel von ähnlicher, aber sehr viel complicirterer Form als (316). Endlich sei auf eine ähnliche Arbeit Antonelli's[3]) hingewiesen, die nichts Neues bringt, aber voller Fehler steckt.

203. In anderer Weise behandelt Sagnac[4]) das Problem der Fortpflanzung des Lichtes in ponderablen Medien, und damit die Dispersion.

---

1) D. A. Goldhammer, Die Dispersion und Absorption des Lichtes nach der electrischen Lichttheorie. Wied. Ann. **47**. p. 93—107 (1892); vergl. § 204.

2) F. Hasenöhrl, Ueber die Absorption electrischer Wellen in einem Gase. Wiener Ber. **111**. p. 1229—1264 (1902). **112**. p. 30—36 (1903).

3) A. Antonelli, La dispersione della luce nella teoria electromagnetica. N. Cim. **10**. p. 372—377 (1900).

4) G. Sagnac, Nouvelle manière de considérer la propagation des vibrations lumineuses à travers la matière. C. R. **129**. p. 756—758. 1899. — Relations nouvelles entre la réflexion

Die ponderablen Molecüle sollen die im Aether des Mediums sich fortpflanzenden Schwingungen nach allen Richtungen reflectiren und zerstreuen. Das eine ungerade Anzahl von Malen reflectirte Licht würde als das gewöhnliche reflectirte Licht zu betrachten sein, das eine gerade Anzahl von Malen reflectirte aber als das durchgelassene. Es lässt sich auf Grund des Huyghens'schen Princips zeigen, dass trotz dieser Lichtzerstreuung nach allen Richtungen doch die Richtung der sich fortpflanzenden „Strahlen" eine ganz bestimmte ist. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit hängt dann in bestimmter Weise ab von den Phasenänderungen bei der Reflexion. Wenn nun die Theilchen zugleich absorbirende sind, so verhalten sich die von ihnen reflectirten Schwingungen gerade so, wie die von einem Resonator ausgestrahlten erzwungenen bezw. Eigenschwingungen, und erleiden dementsprechende Phasenänderungen, die beim Durchgang durch die Periode der Eigenschwingung wiederum zu einer der anomalen Dispersion entsprechenden Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit führen. Das Problem wird ganz allgemein kinematisch, ohne Einführung mechanischer oder electromagnetischer Vorstellungen behandelt.

Auf die Aehnlichkeit aller Betrachtungen dieses Kapitels mit denen der Rayleigh'schen Theorie trüber Medien haben wir schon bei Besprechung der Planck'schen Theorie hingewiesen.

d) Phänomenologische Theorieen.

204. Während die bisher besprochenen Theorieen von bestimmten Vorstellungen über die Natur des Vorganges in den Molecülen ausgehen, entwickeln andere Autoren eine mehr phänomenologische Auffassung.

Theorie von Goldhammer.

Als erster ist wohl Goldhammer zu nennen. Er betrachtet ein Volumelement des Mediums, angefüllt mit Aether und Molecülen. Darin herrscht unter dem Einflusse der eindringenden electrischen Wellen in jedem Augenblick der Gesammtstrom:

$$u = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\partial X}{\partial t} + \sigma X, \tag{319}$$

wo der erste Term rechts den Verschiebungsstrom, der zweite den Leitungsstrom bedeutet.

---

et la réfraction vitreuse de la lumière. Arch. Néerl. (2) 5. p. 377—394 (1900). — Theorie nouvelle de la transmission de la lumière dans les milieux en repos ou en mouvement. J. de phys. (3) 9. p. 177—189 (1900). Rev. gén. des sciences pures et appl. 11. p. 243—249 (1900). Explication nouvelle de la propagation de la lumière à travers les milieux doués d'une absorption élective. Soc. Franc. de Phys. Nr. 141, 3—4 (1900). Séances 1900. 3—4.

1) D. A. Goldhammer, Die Dispersion und Absorption des Lichtes nach der electrischen Lichttheorie. Wied. Ann. 47. p. 93—107 (1892). Bemerkungen zur Abhandlung des Hrn. E. Cohn „Zur Electrodynamik der Leiter". Wied. Ann. 46. p. 99—104 (1892). Studien über die electrische Lichttheorie. Wied. Ann. 47. p. 265—298 (1892).

Die Erscheinungen der Dispersion zeigen, dass dieser Ausdruck für schnelle Schwingungen nicht mehr richtig sein kann. Wir erweitern ihn darum durch zwei Hypothesen.

Wir zerfällen zunächst die electrische Kraft X und den Strom u in dem Volumelement in zwei Summanden

$$X = X_o + \Sigma X_m\,, \tag{320}$$

$$u = u_o + \Sigma u_m\,. \tag{321}$$

X_o und u_o sollen nur von den Vorgängen im Aether, X_m und u_m nur von den Vorgängen in den Molecülen abhängen. Das Σ ist gesetzt, um anzudeuten, dass wir m-verschiedene Molecülarten annehmen.

Da nun für Aether $\varepsilon = 1$, $\sigma = 0$ ist, so ist offenbar:

$$u_o = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial X_o}{\partial t}\,. \tag{322}$$

Von u_m dagegen wollen wir — dies ist unsere erste Hypothese — annehmen, dass sie nur, und zwar linear, von der X_m, $\frac{\partial X_m}{\partial t}$, $\frac{\partial^2 X_m}{\partial t^2}$, $\frac{\partial^3 X_m}{\partial t^3}$, abhängen. Die Form dieser Abhängigkeit ergiebt sich aus folgender Betrachtung.

Wir haben hier einen mit Absorption verbundenen Schwingungsvorgang. Also muss X_m sich darstellen lassen durch einen Ausdruck, der den Factor e^{-int} enthält, wo $n = \frac{2\pi}{\tau}$ die Schwingungszahl ist. Dann ist offenbar:

$$\frac{\partial^2 X_m}{\partial t^2} = -n^2 X_m\,;\quad \frac{\partial^3 X_m}{\partial t^3} = -n^2\frac{\partial X_m}{\partial t}\,;\quad \frac{\partial^4 X_m}{\partial t^4} = +n^4 X_m\,;\ \text{etc.} \tag{323}$$

Also lässt sich schreiben:

$$u_m = \frac{\varepsilon_m}{4\pi}\cdot\frac{\partial X_m}{\partial t} + \sigma_m X_m\,, \tag{324}$$

wo ε_m und σ_m Reihen sind von der Form:

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon_m &= \varepsilon_o - \frac{\varepsilon_1}{\tau^2} + \frac{\varepsilon_2}{\tau^4} + \cdots\\ \sigma_m &= \sigma_o - \frac{\sigma_1}{\tau^2} + \frac{\sigma_2}{\tau^4} + \cdots\end{aligned}\right\} \tag{325}$$

Da nun nach (320) gilt:

$$X_o = X - \Sigma X_m\,,$$

folgt aus (321), (322) und (324):

$$u = \frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\partial X}{\partial t} + \Sigma(\varepsilon_m - 1)\frac{\partial X_m}{\partial t}\right\} + \Sigma\sigma_m X_m\,. \tag{326}$$

Unsere zweite Hypothese sei die, dass die X_m mit den X und ihren Differentialquotienten nach der Zeit durch folgende lineare Differentialgleichung zusammenhängen:

$$X_m + b_m \frac{\partial X_m}{\partial t} + c_m \frac{\partial^2 X_m}{\partial t^2} = \alpha_m + \beta_m \frac{\partial X}{\partial t}, \tag{327}$$

wo b_m etc. Functionen der Schwingungsdauer von der Form (325) sind.

Für X gelten dann die Beziehungen (323) und mit ihrer Hülfe lässt (327) sich schreiben:

$$X_m - b_m\, i n\, X_m - c_m n^2 X_m = \alpha_m X - \beta_m\, i n\, X, \tag{328}$$

woraus folgt:

$$X_m = \frac{\alpha_m (1 - c_m n^2) + b_m \beta_m n^2}{(1 - c_m n^2)^2 + b_m^2 n^2} \cdot X + \frac{\beta_m (1 - c_m n^2) - \alpha_m b_m}{(1 - c_m n^2)^2 + b_m^2 n^2} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \tag{329}$$

Setzen wir dies in (326) ein unter Berücksichtigung von (325), so ergiebt sich:

$$\begin{aligned} u = \frac{1}{4\pi} \Bigg\{ 1 + & \\ + \sum \frac{(\varepsilon_m - 1)\left[\alpha_m (1 - c_m n^2) + b_m \beta_m n^2\right] + 4\pi \sigma_m \left[\beta_m (1 - c_m n^2) - \alpha_m b_m\right]}{(1 - c_m n^2)^2 + b_m^2 n^2} \Bigg\} \frac{\partial X}{\partial t} & \\ + X \sum \frac{\sigma_m \left[\alpha_m (1 - c_m n^2) + b_m \beta_m n^2\right] - \frac{\varepsilon_m - 1}{4\pi} n^2 \left[\beta_m (1 - c_m n^2) - \alpha_m b_m\right]}{(1 - c_m n^2)^2 + b_m^2 n^2}. & \end{aligned} \tag{330}$$

Wenn wir darin den Klammerfactor von $\frac{\partial X}{\partial t}$ mit ε'', und den Factor von X mit σ'' bezeichnen, so wird

$$u = \frac{\varepsilon''}{4\pi} \frac{\partial X}{\partial t} + \sigma'' X \tag{331}$$

und der Vergleich dieser Gleichung mit (319) zeigt, dass ε'' und σ'' dieselbe Rolle spielen, wie die Dielectricitätsconstante ε und die specifische Leitfähigkeit σ des Mediums in der einfachen, nicht erweiterten Theorie. Nur sind sie hier Functionen der Schwingungszahl n. Da wir nun bei einem absorbirenden Medium jederzeit schreiben dürfen

$$\varepsilon'' = \nu^2 - \varkappa^2; \qquad \sigma'' \tau = \nu \varkappa,$$

so bekommen wir, wenn wir $\nu^2 - \varkappa^2$ bezw. $\nu\varkappa$ gleich den Klammerausdrücken in (330) setzen, unmittelbar die Dispersionsformeln, und können diese durch einige Annahmen und Umformungen auf die Lommel'sche oder die Helmholtz'sche (elastische), aber nicht auf die Ketteler'sche Form bringen.

Theorie von Ebert.

205. Während Goldhammer seine Hauptgleichungen rein hypothetisch aufstellt, gelangt Ebert[1]) zu ihnen auf einem anderen, scheinbar weniger willkürlichen Wege, der sich als Erweiterung des ursprünglichen Maxwell'schen darstellt. „Maxwell verfolgt consequent das Ziel, die electrischen Bewegungen den Grundgleichungen der Mechanik zu unterwerfen und zeigt, wie in der That die etwas specialisirten Lagrange'schen Differentialgleichungen ausreichen, die meisten electrischen Erscheinungen als einfache Bewegungsvorgänge darzustellen; die Specialisirungen laufen darauf hinaus, die Strombewegung auf eine cyklische Variabele zurückzuführen und durch eine Reihe langsam veränderlicher Parameter näher zu bestimmen. Die allgemeinen Feldgleichungen werden dann aus den polycyklischen Gleichungen gewonnen unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit aller Theile des Systems sich linear ausdrücken lasse durch die ersten Ableitungen der cyklischen Variabelen nach der Zeit; der Begriff des electrischen Momentes, welches den electrotonischen Zustand des Feldes bestimmt, erhält seine bestimmte Definition, wie dies in der Boltzmann'schen Darstellung besonders schön hervortritt. Bei dieser Ableitung aus der Cykelntheorie wurden indessen nur reine Cykeln benutzt, d. h. nur solche, bei denen keine periodisch hin- und hergehenden Theile vorkommen. Darum kann die daraus entwickelte Theorie streng auch nur für solche Electricitätsbewegungen gelten."

Für schnelle Schwingungen müssen also Abweichungen auftreten. Indem Ebert nun die Glieder berücksichtigt, welche hin- und hergehenden Theilen entsprechen, deren Geschwindigkeiten nicht mehr linear mit den cyklischen Variabeln zusammenhängen, gelangt er zu Systemen von Differentialgleichungen, welche die Goldhammer'schen Gleichungen in sich enthalten und somit zu denselben Dispersionsformeln führen. Ebert's Anschauung ist also im Grunde dieselbe, wie die Goldhammer'sche, nur tritt sie nicht im Gewande einer völlig willkürlichen Hypothese, sondern mit besserer Begründung auf.

Theorie von Drude und Voigt.

206. Drude[2]) sucht auf Anregung von Hertz[3]) ein brauchbares Gleichungssystem aufzustellen, indem er die Maxwell'schen Gleichungen unverändert beibehält und die Definition des electrischen Momentes zweckmässig erweitert.

---

1) H. Ebert, Versuch einer Erweiterung der Maxwell'schen Theorie. Wied. Ann. **48**. p. 1—25 (1893).

2) P. Drude, Ueber die Beziehung der Dielelectricitätsconstanten zum optischen Brechungsindex. Wied. Ann. **48**. p. 536—546 (1893). Vergl. auch Winkelmann, Handbuch der Physik. 1. Aufl. II. 1. p. 684—686 (1894).

3) In einem Briefe an Drude. Vergl. P. Drude, Zur Geschichte der electromagnetischen Dispersionsgleichungen. Drude's Ann. **1**. p. 437—440 (1900).

Für ponderable Körper und statische Zustände gilt die Beziehung

$$\mathfrak{X} = \frac{\varepsilon X}{4\pi}. \tag{332}$$

Dagegen ist im reinen Aether

$$\mathfrak{X} = \frac{X}{4\pi}. \tag{333}$$

Also bei gleichem X ist das $\mathfrak{X}$ ponderabler Körper grösser als das $\mathfrak{X}$ des Aethers, und diese Differenz kann man als durch die ponderablen Molecüle herbeigeführt ansehen. Wir setzen daher

$$\mathfrak{X} = \frac{X}{4\pi} + \Sigma \mathfrak{X}_m, \tag{334}$$

wo $\mathfrak{X}^m$ das Moment der Molecüle selbst heissen soll, und wo das Σ sich auf verschiedene Molecülsorten beziehen möge. Man kann dann annehmen, dass die $\mathfrak{X}_m$ gewisser Eigenschwingungen fähig seien, sei es deshalb, weil sie sozusagen an der ponderablen Materie haften, so dass deren Eigenschwingungen mit denen der $\mathfrak{X}_m$ identisch sind (Auffassung von Helmholtz), sei es deshalb, weil jeder Körper gewisse Eigenschwingungen seines electrischen Zustandes besitzt, deren Dauer aus seiner Selbstinduction und Capacität zu berechnen ist. Nach beiden Anschauungen müssen zwischen den $\mathfrak{X}_m$ und den X Differentialgleichungen bestehen der Form:

$$\mathfrak{X}_m + a_m \frac{\partial \mathfrak{X}_m}{\partial t} + b_m \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_m}{\partial t^2} = \frac{\varepsilon_m}{4\pi} X, \tag{335}$$

wobei sämmtliche Coefficienten a_m, b_m, ε_m positiv sind. Für sehr langsame Zustandsänderungen geht daher (334) in (332) über, falls darin gesetzt wird

$$\varepsilon = 1 + \Sigma \varepsilon_m, \tag{336}$$

wo wir ε_m gewissermaassen als Dielectricitätsconstante der m'ten Molecülgattung bei statischen Erscheinungen auffassen können.

Setzen wir zur Integration

$$\mathfrak{X}_m = e^{int}, \tag{337}$$

so wird aus (335)

$$\mathfrak{X}_m = \left\{ \frac{\varepsilon_m}{1 + in\, a_m - n^2 b_m} \right\} \frac{X}{4\pi}. \tag{338}$$

Also folgt aus (336) und (332), dass

$$\varepsilon' = 1 + \frac{\varepsilon_m}{1 + in\, a_m - n^2 b_m} \tag{339}$$

als complexe Dielectricitätsconstante $\varepsilon' = (\nu - i\varkappa)^2$ aufgefasst werden kann. die somit, wenn wir die Constanten physikalisch interpretiren, zu den Dispersionsformeln (241) führt.

207. Der Nutzen einer solchen, aus einem einfachen mathematischen Ansatz hervorgehenden und zunächst auf physikalische Interpretation der entwickelten Formeln verzichtenden Behandlungsweise zeigt sich, sobald es gilt, verwickeltere Erscheinungen zu untersuchen.

Unter diesem Gesichtspunkt sind die Arbeiten von Voigt[1]) zu betrachten, der von denselben Vorstellungen ausgehend, eine Theorie der magnetooptischen Erscheinungen gegeben hat, die schon in Bd. II, p. 643 ausführlich besprochen ist. Es gelingt ihm ferner, die Dispersionsformeln so zu erweitern, dass sie auch den Einfluss thermischer und mechanischer Deformation des Körpers enthalten, und schliesslich, mit Hülfe specieller Electronen-Vorstellungen (d. h. also unter Aufgeben des phänomenologischen Standpunktes), zu einer Theorie der Dispersion und Absorption gemischter oder zusammengesetzter Körper zu gelangen. Ihre Besprechung würde aber hier zu weit führen.

208. Wir schliessen diesen Abschnitt mit einer Bemerkung von Planck[2]): „Die phänomenologische Auffassung kann indessen und soll auch wohl nur ein Provisorium darstellen, das zu dem Zweck geschaffen ist, um in die Vielheit der oft sehr complicirten Erscheinungen vor Allem einmal erst nach einfachen und durchgreifenden Gesichtspunkten eine gewisse Ordnung zu bringen und dadurch die unentbehrliche Grundlage für ein weiteres Vorgehen zu gewinnen. Denn wenn man nun darangeht, den Constanten der benutzten Gleichungssysteme eine tiefere, über die zunächst untersuchten Dispersionserscheinungen hinausgehende Bedeutung zu geben und ihren Zusammenhang mit anderen Grössen, z. B. mit der Anzahl der in der Volumeinheit des dispergirenden Mediums vorhandenen Molecüle, zu prüfen, verlässt man den Boden der Phänomenologie in dem hier gebrauchten engeren Sinne des Wortes und ist genöthigt, sich auf das Gebiet molecularer Vorstellungen und Hypothesen zu begeben.“ Sobald dies geschieht, „ist es indessen unerlässlich, diese Anschauungen auch auf die Ausgangsgleichungen selber anzuwenden, d. h. also die der ganzen Theorie zu Grunde liegenden Gleichungssysteme nicht mehr unvermittelt durch einen zweckmässig scheinenden Ansatz einzuführen, sondern sie gleich von vorn herein mit der benutzten molecularen Hypothese in Verbindung zu bringen, soweit dieselbe überhaupt eine Anwendung auf diese Gleichungen gestattet. Denn ein Gleichungssystem, auch wenn es noch so einfach und einleuchtend wäre, könnte nicht aufrecht erhalten werden, wenn es nicht mit allen Forderungen verträglich wäre, die sich aus einer gleichzeitig eingeführten Hypothese ziehen lassen.“

---

1) W. Voigt, Beiträge zur Electronentheorie des Lichtes. Ann. d. Phys. **6.** p. 449—505 1901). Vergl. auch R. A. Houstoun, Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Absorption des Lichtes in isotropen Körpern. Wien's Ann. **21.** p. 535—573 (1906).

2) M. Planck. Berl. Ber. **24.** p. 471 (1902).

e) Dispersion der Metalle.

209. Es ist von vornherein anzunehmen, dass man zur Darstellung der optischen Eigenschaften der Metalle ihre Fähigkeit, den electrischen Strom zu leiten, in Betracht ziehen muss. Wir erhielten nun auf pag. 354 folgende Beziehungen für leitende Körper:

$$\nu^2 - \varkappa^2 = \varepsilon\,, \qquad \nu\varkappa = \sigma\tau\,, \tag{340}$$

wo ε die Dielectricitätsconstante, σ die (mit stationären Strömen gemessene) Leitfähigkeit, τ die Schwingungsdauer bedeutete, ν und $\varkappa$ sich auf unendlich lange Wellen bezogen. Wir wollen zunächst prüfen, ob (340) bei kürzeren wenigstens angenähert gelten. Wollten wir die erste dieser Formeln mit der Erfahrung vergleichen, so müssten wir die Dielectricitätsconstante der Metalle kennen, was nicht der Fall ist. Betrachten wir aber die folgende, von Drude entworfene Tabelle, so sehen wir, dass für alle Metalle $\nu < \varkappa$ ist. Dies würde nach (340) eine negative Dielectricitätsconstante bedeuten, und es ist fraglich, ob dies einen Sinn hat.[1])

Was die zweite der Beziehungen (340) betrifft, so hatten wir schon in § 164 bemerkt, dass für Metalle $\nu\varkappa < \sigma\tau$ ist. Der Unterschied ist am grössten für die am besten leitenden Metalle.

Tabelle 4.

Nach Drude, Phys. Zeitschr. I. p. 163. 1900. ν = Brechungsindex, $\varkappa$ = Extinctionsindex, σ_r Leitfähigkeit bezogen auf Quecksilber, σ Leitfähigkeit in electrostatischem Maass, τ Schwingungsdauer des Natrium-Lichtes.

Metall	σ_r	$\sigma\tau$	ν	$\varkappa$	$\nu\varkappa$	$\varkappa^2 - \nu^2$
Silber	60	1130	0.18	3.67	0.67	13.5
Kupfer	58	1090	0.64	2.62	1.7	6.5
Gold	46	865	0.37	2.82	1.03	7.8
Aluminium	32	601	1.44	5.23	7.5	25.3
Zink	17	320	2.12	5.48	11.6	25.6
Kalium-Natrium	17 (?)	320	0.15	1.78	0.26	3.1
Magnesium	17	320	0.37	4.42	1.6	19.5
Kadmium	14	263	1.13	5.01	5.7	23.9
Platin	14 (?)	263	2.06	4.26	8.7	13.9
Zinn	8.5	160	1.48	5.25	7.8	25.3
Stahl	5 (?)	94	2.41	3.40	8.2	5.8
Blei	4.9	92	2.01	3.48	7.0	8.1
Nickel	3.1	59	1.79	3.32	6.0	7.8
Cobalt	3 (?)	56	2.12	4.03	8.6	11.8
Antimon	2.6	49	3.04	4.94	15.1	15.1
Quecksilber	1.	19	1.73	4.96	8.6	21.6
Wismut	0.7	13	1.90	3.66	6.9	9.8

1) J. Larmor, On a dynamical theory of the electric and luminiferous medium. Phil. Trans. **186**. p. 712 (1895). **190**. p. 242 (1897). P. Drude, Zur Ionentheorie der Metalle. Phys. Ztschr. I. p. 165 (1900); daselbst die Tabelle 4. Vergl. ferner die auf pag. 355 verzeichnete Litteratur.

210. Die Erweiterung der Theorie muss nun offenbar in ähnlicher Weise vorgenommen werden, wie bei den isolirenden Medien und dies ist zuerst Larmor[1]) geglückt. Larmor's Theorie bildet einen Bestandtheil seiner dynamischen Theorie des Aethers, auf die wir bereits im § 195 hingewiesen haben, und die infolge ihrer dunkeln Sprache nicht genügend beachtet worden ist. Infolgedessen ist mehrere Jahre später Drude[2]) in Unkenntnis der Larmor'schen Arbeit unabhängig von dieser zu genau demselben Ansatz gekommen. Wir wollen in unserer Darstellung den Drude'schen Ausführungen folgen.

211. Wir stellen uns auf den Standpunkt der Electronentheorie, indem wir annehmen, dass in den Metallen ausser den an ihre Gleichgewichtslage gebundenen (isolirenden) Electronen frei bewegliche (Leitungs-) Electronen existiren, die unter dem Einfluss einer electrischen Kraft und einer ihrer Bewegung entgegenwirkenden Reibungskraft eine constante Geschwindigkeit annehmen und dadurch den eigentlichen Leitungsstrom repräsentiren. Ausgehend von dieser Vorstellung erweitern wir die Helmholtz-Reiff-Drude'sche Theorie, wobei wir uns der Darstellung Drude's in § 169 anschliessen. Wir betrachten also statt des dort angenommenen isolirenden Mediums ein leitendes.

Was zunächst die linke Seite der Maxwell'schen Gleichungen, nämlich die mit 4π multiplicirte Dichte des Gesammtstroms u betrifft, so müssen wir zu den dort besprochenen Gliedern desselben noch ein weiteres, den Leitungsstrom darstellendes Glied hinzufügen. Nach unserer Anschauung ist dies Glied der Convectionsstrom der bewegten freien Leitungs-Electronen. Setzen wir die Verschiebung eines Leitungselectrons gleich x_l und sei N_l die Anzahl Leitungselectronen pro Volumeinheit, so ist die Dichte des Leitungsstroms u_l offenbar

$$u_l = e N_l \frac{\partial x_l}{\partial t}. \tag{341}$$

Dieses Glied ist gleich dem durch σX dargestellten Gliede der Maxwell'schen Gleichungen (170 a), wobei aber σ eine complexe von der Wellenlänge abhängige Grösse wird. Die linke Seite der Maxwell'schen Gleichungen vervollständigt sich somit aus (232) zu:

$$4\pi u = 4\pi \left\{ \frac{1}{4\pi} \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} (e_1 N_1 x_1 + e_2 N_2 x_2) + u_l \right\}. \tag{342}$$

---

1) Litteratur vergl. § 195. Speciell kommt hier in Betracht: Phil. Trans. **186**. p. 708 (1895) u. **190** p. 238 ff. (1897).

2) P. Drude, Théorie de la dispersion dans les métaux, fondée sur la considération des électrons. Rapp. du congr. intern. de phys. **3**. p. 34—46 (1900). Zur Ionentheorie der Metalle. Phys. Zs. I. p. 161—164 (1900). Lehrbuch der Optik. 2. Aufl. p. 385. Leipzig (1906). Wir sehen ab von einer älteren, in der „Physik des Aethers", Stuttgart 1894, enthaltenen Theorie, die eine Erweiterung der in § 198, 199 dargestellten, von Schwingungen im Molecül ausgehenden Drude'schen Theorie darstellt.

Die Bewegungsgleichung eines Leitungs-Electrons stellen wir analog dem Verfahren in § 169 auf, wobei wir berücksichtigen, dass die Constante ϑ unendlich gross sein muss, da ja ϑ proportional ist der (unendlich leichten) Verschiebung der Leitungs-Electronen aus ihrer ursprünglichen Lage unter der Einwirkung einer constanten electrischen Kraft. Die Gleichung lautet somit:

$$m \frac{\partial^2 x_l}{\partial t^2} = \mathrm{e} X - k_l \mathrm{e}^2 \frac{\partial x_l}{\partial t}. \qquad (343)[1]$$

m ist die effective (wirkliche plus electromagnetische Masse) eines Leitungs-Electrons, e seine Ladung; die Bedeutung von k_l besprechen wir sogleich. Setzen wir nämlich (341) in (343) ein, so erhalten wir:

$$\frac{m}{\mathrm{e}^2 N_l} \cdot \frac{\partial u_l}{\partial t} + \frac{k_l}{N_l} u_l = X. \qquad (344)$$

Für stationäre Ströme $\left(\frac{\partial u_l}{\partial t} = 0\right)$ hat dann offenbar

$$\frac{N_l}{k_l} = \sigma \qquad (345)$$

die Bedeutung der nach electrostatischem Maass gemessenen specifischen Leitfähigkeit σ des Metalls. Nehmen wir an, dass es nicht nur eine Gattung von Leitungselectronen, sondern zwei Gattungen gebe, nämlich positive und negative, die sich in entgegengesetzten Richtungen bewegend den Strom constituiren, so würde

$$\frac{N_{l_1}}{k_{l_1}} + \frac{N_{l_2}}{k_{l_2}} = \sigma \qquad (346)$$

sein müssen.

212. Integriren wir nun (344) mittelst

$$u_l = A' e^{int}, \text{ wo } n = \frac{2\pi}{\tau}, \qquad (347)$$

so wird:

$$u_l = \frac{X}{\frac{m}{\mathrm{e}^2 N_l} in + \frac{k_l}{N_l}}. \qquad (348)$$

Wir sehen daraus, dass wir den Nenner rechts den specifischen Widerstand oder die reciproke Leitfähigkeit nennen können, die somit von der Wellenlänge abhängig und complex wird.

---

1) Hier ist X die mittlere Feldintensität wie bei Helmholtz-Reiff-Drude. Die Einführung der „erregenden Kraft" würde die Resultate natürlich modificiren.

Da X eine periodische Function von der Form e^{int} ist, so ist jederzeit:

$$X = -\frac{i}{n}\frac{\partial X}{\partial t}. \tag{349}$$

Also wird (Zähler und Nenner mit i multiplicirt):

$$u_l = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial X}{\partial t}\left\{\frac{4\pi\frac{N_l}{n}}{ik_l - \frac{mn}{e^2}}\right\}. \tag{350}$$

Setzen wir dies in (342) ein und schliessen, wie in § 169, so bekommen wir die complexe Dielectricitätsconstante:

$$\varepsilon' = 1 + \sum_m \frac{\vartheta_m N_m}{1 + in\frac{k_m \vartheta_m}{4\pi} - n^2 \frac{m_m \vartheta_m}{4\pi e_m^2}} + \frac{4\pi}{n}\sum \frac{N_l}{ik_l - \frac{mn}{e^2}}. \tag{351}$$

Wir wollen nun zur Vereinfachung annehmen, dass die Eigenschwingungen der „isolirenden" Electronen so weit von dem zu betrachtenden Spectralgebiet entfernt seien, dass wir (wie bei isolirenden Medien im Durchsichtigkeitsgebiet) das „Reibungs"glied der isolirenden Electronen (mit k_m') im zweiten Gliede rechts vernachlässigen können. Führen wir ferner durch uns bekannte Beziehungen λ und λ_m ein, setzen $\varepsilon' = (\nu - i\varkappa)^2$ und trennen das Reelle vom Imaginären, so bekommen wir die Dispersionsformeln:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \sum_m \frac{\vartheta_m N_m \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} - 4\pi \sum_l \frac{N_l \frac{m}{e^2}}{\frac{4\pi^2 m^2 c_0^2}{e^4 \lambda^2} + k_l^2}; \tag{352a}$$

$$\nu\varkappa = \frac{\lambda}{c_0}\sum \frac{N_l k_l}{\frac{4\pi^2 m^2 c_0^2}{e^4 \lambda^2} + k_l^2}. \tag{352b}$$

213. Wir lesen aus diesen Gleichungen Folgendes ohne weiteres ab: $\nu^2 - \varkappa^2$ kann negativ werden, da die rechte Seite von (352a) nicht nur wegen des ersten, sondern insbesondere wegen des zweiten Gliedes, das der Masse m der Leitungselectronen proportional ist, negativ werden kann. Bei bestimmtem m, e und λ wird dies um so eher eintreten, je kleiner k_l, d. h. also je grösser die specifische Leitfähigkeit ist.

Vernachlässigen wir den Einfluss der isolirenden Electronen und damit die erste Σ in (352a), setzen die zweite Σ in (352a) gleich A, und das Glied rechts in (352b) gleich $\frac{B}{2}$, so wird:

$$2\varkappa^2 = A + \sqrt{A^2 + B^2}; \tag{353}$$

$$2\nu^2 = -A + \sqrt{A^2 + B^2} = \frac{B^2}{A + \sqrt{A^2 + B^2}}. \tag{354}$$

Wir sehen nun: nach (352a) und (352b) nehmen $\varkappa^2 - \nu^2$ und $\nu\varkappa$ mit abnehmendem λ ab, und ebenso $\varkappa$ nach (353). Dies entspricht den Thatsachen (vergl. § 317). Nach (354) ist dasselbe für ν der Fall, da B im Allgemeinen schneller mit λ abnimmt als A. Es sind aber Fälle denkbar, wo dies nicht eintritt, und dann wächst ν mit abnehmendem λ, wie einzelne Metalle in der That zeigen.

Ferner: wenn $\frac{2\pi m c_o}{e^2} = m'$ sehr klein gegen λ ist, also für $m' = o$, oder $\lambda = \infty$, wird aus (352b) unter Benutzung von (346)

$$\nu\varkappa = \sigma\tau.$$

Ist diese Vernachlässigung von $\frac{m'}{\lambda}$ gegen k_l nicht gestattet, d. h. also bei kleinen Wellenlängen oder grosser Leitfähigkeit (k_l klein), so wird (der Erfahrung entsprechend) $\nu\varkappa < \sigma\tau$.

Ferner sehen wir, dass die electrische Leitfähigkeit, nur wenn sie sehr gross ist, Lichtabsorption hervorruft. Z. B. ist bei gut leitenden Electrolyten $\sigma = 7.10^{11}$, was für Licht von der Schwingungsdauer $\tau = 2.10^{-15}$ geben würde

$$\sigma\tau = 14.10^{-4}.$$

$\nu\varkappa$ muss kleiner als dieser Werth sein, d. h. $\varkappa$, und damit die Lichtabsorption, ist sehr klein, wenigstens die durch die Leitfähigkeit bedingte. Dagegen ist für Quecksilber $\sigma = 10^{16}$, und dementsprechend $\varkappa$ gross.

214. Aus den Gleichungen (352) hat zuerst Schuster [1]) die Anzahl Leitungselectronen pro Metallatom berechnet. Seine Methode wird aber von Drude[2]) verworfen und durch die folgende ersetzt (vergl. 172—176).

Wir nehmen nur eine Gattung Leitungselectronen an. Bei den isolirenden Electronen nehmen wir an, dass ihre Eigenschwingungen weit entfernt von dem betrachteten Spectralgebiet liegen. Dann schreibt sich (351), wenn wir e und die Leitfähigkeit in electromagnetischem Maasse (statt wie bisher in electrostatischem) messen:

$$(\nu - i\varkappa)^2 = 1 + \sum_m \frac{\vartheta_m N_m}{1 - \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2} + 2\lambda \frac{\frac{N_l}{k_l}}{i c_o - \frac{2\pi m}{\lambda e^2 k_l}} . \tag{355}$$

Setzen wir:

$$1 + \sum_m \frac{\vartheta_m N_m}{1 - \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2} = q, \tag{356}$$

1) A. Schuster, On the number of electrons conveying the conduction currents in metals. Phil. Mag. (6) 7. p. 151—157 (1904).

2) P. Drude, Optische Eigenschaften und Electronentheorie. Drude's Ann. 14. p. 936—961 (1904).

so können wir (355) schreiben:

$$\frac{i c_0 k_l}{2 N_l \lambda} - \frac{\pi m}{< \lambda^2 e^2 N_l} = \frac{1}{(\nu - i \varkappa)^2 - q} . \tag{357}$$

Setzen wir nun die reellen Theile beiderseits gleich, so fällt die Unbekannte k_l heraus. Wir könnten sie zwar auch (und dies hat Schuster gethan) vermittelst der Beziehung $\frac{N}{k_l} = c_0^2 \sigma$ eliminiren. Drude weist aber an neueren Messungen Minor's[1]) nach, dass diese für schnelle Schwingungen nicht mehr gültig sein kann, dass vielmehr k_l mit abnehmendem λ wächst.

Wir erhalten so die Gleichung:

$$\frac{\lambda^2 e^2 N_l}{\pi m} = - \frac{(\varkappa^2 + \nu^2)^2 + 2 q (\varkappa^2 - \nu^2) + q^2}{\varkappa^2 - \nu^2 + q} . \tag{358}$$

Nennt man nun A das Atomgewicht des Metalles, d seine Dichte, m_H die absolute Masse eines Atoms Wasserstoff, p die Anzahl Leitungselectronen pro Atom, so ist

$$d = \frac{N_l}{p} m_H A , \text{ oder}$$

$$N_l e = p \cdot \frac{d}{A} \cdot \frac{e}{m_H} ,$$

wo $\frac{e}{m_H}$ aus der Electrolyse zu 9650 bestimmt ist.

Dann wird aus (358)

$$p \cdot \frac{e}{m} = \frac{A}{d} \cdot \frac{\pi}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{0{,}9650} \cdot \frac{(\varkappa^2 + \nu^2)^2 + 2 q (\varkappa^2 - \nu^2) + q^2}{\varkappa^2 - \nu^2 + q} .$$

Für $\frac{e}{m}$ setzen wir den aus Messungen an Kathodenstrahlen bekannten Werth $1.86 \cdot 10^7$. q ist zwar noch unbekannt, aber wenn $\varkappa^2 - \nu^2$ gross gegen 1 ist, kommen Unsicherheiten in q nicht wesentlich in Betracht. q darf man dann annähernd nach Analogie der durchsichtigen Körper zu etwa 2 bis 3 annehmen. Kennt man nun noch ν und $\varkappa$ für verschiedene Wellenlängen, so kann man p bestimmen. Die Durchführung dieser Rechnung nach den Messungen Minor's giebt für eine Anzahl Metalle Werthe für p zwischen 0.5 und 7.

Aehnliche Werthe ergeben sich mittelst einer Berechnung aus den Hagen-Ruben'schen Beobachtungen des Emissionsvermögens der Metalle.[2]) Wir können auf diese Dinge, die dem Zwecke dieses Buches fern liegen, nicht näher eingehen.

---

1) R. S. Minor, Drude's Ann. **10**. p. 581—622 (1903); vergl. § 317.

2) Vergl. § 164.

DRITTER ABSCHNITT.

Experimentelle Prüfung der Dispersionstheorie.

1) Experimentelle Prüfung der vollständigen Dispersionsformeln.

215. Wir geben in diesem Abschnitt die Resultate der experimentellen Prüfung der vollständigen Dispersionsformeln an Messungen im absorbirten Theile des Spectrums. Die Prüfung dieser Formeln in der einfachen Gestalt für das Durchsichtigkeitsgebiet bleibt einem späteren Abschnitt überlassen.

Zur Anwendung gelangen diejenigen Formeln, in denen die elastische und die electromagnetische Theorie übereinstimmen, nämlich die Ketteler'schen (157) bezw. (161) und die Helmholtz'schen (225). Alle neueren Theorieen führen zu Formeln dieser Gestalt; auch die Planck'sche Form (296) ist nicht viel von ihnen verschieden.

Bei Ausführung einer solchen Arbeit stossen wir auf sehr grosse, sowohl experimentelle wie rechnerische Schwierigkeiten. Was zunächst die experimentelle Behandlung betrifft, so kommt es offenbar darauf an, innerhalb des Absorptionsstreifens für eine grosse Anzahl von Wellenlängen die Brechungs- und Extinctionsindices zu bestimmen, und eben darin steckt die Schwierigkeit.

Wir besprechen zunächst die Bestimmung der Brechungsindices, und zwar zweckmässig zuerst die indirecten Methoden.

Die Methode der Totalreflexion versagt bei unserm Problem vollständig. Denn die stark (metallisch) absorbirenden Körper reflectiren das Licht innerhalb des Absorptionsstreifens nicht nach den Gesetzen der gewöhnlichen Reflexion, sondern nach denen der Metallreflexion, und diese kennt überhaupt keine Totalreflexion in dem für durchsichtige Körper gültigen Sinne (vergl. § 336).

Bei schwach absorbirenden Medien, wie z. B. bei den alcoholischen Farbstofflösungen, würde dieser Hinderungsgrund wegfallen. Hier giebt es in der That Totalreflexion. Dafür ist aber für die Farben innerhalb des Absorptionsstreifens die gewöhnliche Reflexion so kräftig, dass die Grenze der Totalreflexion nicht mehr deutlich erkannt werden kann. Man erhält darum nach dieser Methode nur Werthe im durchsichtigen Theile des Spectrums und höchstens an den Grenzen des Absorptionsstreifens, wo die Absorption noch schwach ist.

Statt der Totalreflexion wäre nun ohne weiteres die Beobachtung der Metallreflexion geeignet Die Theorie derselben liefert uns Formeln, vermittest deren wir ν und $\varkappa$ aus den Constanten der Metallreflexion, nämlich aus dem „Haupteinfallswinkel“ und dem „Hauptazimuth“ berechnen könnten. Wir kommen auf diese Methode später zurück.

Indessen ist diese Methode zunächst zu verwerfen. Denn die theoretisch abgeleiteten Formeln der Metallreflexion bedürfen selbst der experimentellen Bestätigung. Diese läuft aber auf dieselbe Aufgabe hinaus, die wir uns hier gestellt haben, nämlich darauf, die ν und $\varkappa$ irgendwie einwandsfrei zu bestimmen, sie in die Metallreflexionsformeln einzusetzen und so deren Richtigkeit zu prüfen. Ist dies geschehen und haben die Formeln die Prüfung bestanden, so ist allerdings diese Methode die einfachste und experimentell am leichtesten ausführbare. Sie hat aber den grossen Nachtheil, dass es sehr auf reine Oberflächen ankommt. Für aus Alcohol niedergeschlagenes festes Cyanin hat Pflüger (vergl. § 287) den Nachweis geführt, dass die aus den Metallreflexionsformeln berechneten Constanten mit den aus directen Messungen einwandsfrei gewonnenen übereinstimmen. Will man also annehmen, dass andere Farbstoffe, nach derselben Methode behandelt, ebenso reine Oberflächen geben wie Cyanin, — und das darf man wohl thun — dann ist diese Methode für diese Substanzen heute die empfehlenswertheste.

Die Wernicke'sche Methode haben wir schon in § 106 erwähnt und gleichfalls als unbrauchbar erkannt.

Gute Resultate geben die Interferenzmethoden[1]), deren Princip darauf beruht, dass man den absorbirenden Körper in Form einer sehr dünnen Schicht in den Gang des einen der beiden interferirenden Strahlenbündel eines Interferometers bringt, mit monochromatischem Lichte beleuchtet und aus der Verschiebung der Interferenzfransen den Brechungsindex berechnet. Die Schwierigkeit liegt hier erstens in der Herstellung gleichmässig dicker Schichten; zweitens in ihrer genauen Dickenbestimmung; drittens in der starken Absorption, die das durch den Farbstoff gegangene Strahlenbündel im Vergleich zum zweiten ausserordentlich schwächt und die Erscheinung undeutlich macht; viertens gelten für den Phasensprung bei der Reflexion nicht dieselben einfachen Gesetze durchsichtiger Körper. Der Phasensprung variirt im Absorptionsgebiet mit der Wellenlänge und bei sehr kleinen Schichtdicken mit der Dicke.

216. Das grösste Vertrauen wird man der directen Methode der prismatischen Ablenkung entgegenbringen. Hier begegnet uns aber als Hauptschwierigkeit die starke Absorption. Wenn die anomale Dispersion auch nur einigermaassen ausgeprägt ist, so ist die damit verbundene Absorption so gross, dass ein Prisma aus dem absorbirenden Körper, wenn auch nur mit einem brechenden Winkel von wenigen Graden und dementsprechend geringer Dicke, absolut undurchsichtig ist. Wollten wir, um diesem Uebelstand zu begegnen, den brechenden Winkel sehr klein, etwa nur wenige Minuten gross nehmen, so würden bei den gewöhnlichen Beobachtungsmethoden die Fehler viel zu gross werden, als dass an eine Prüfung der Theorie auch

1) Vergl. D. B. Brace, On the application of spectral bands in determining anomalous dispersion and achromatic systems of various types. Phys. Rev. **21** p. 289—313 (1905).

nur gedacht werden könnte. Solange wir also auf grosse brechende Winkel angewiesen sind, bleibt nichts anderes übrig, als Substanzen von schwacher Absorption und dementsprechend geringer Anomalie, wie z. B. verdünnte Farbstofflösungen, zu verwenden. Je geringer die Anomalie ist, um so sorgfältiger müssen die Messungen sein. Wir werden sehen, dass für Cyaninlösungen von so grosser Verdünnung, dass man die ν noch innerhalb des Streifens messen kann, die Anomalie nur wenige Einheiten der vierten Decimale beträgt. Es muss also für diese mindestens die fünfte Decimale sicher gestellt sein, und das ist bei den unvermeidlichen Temperaturschwankungen eine schwierige, kaum ausführbare Aufgabe. In der That haben die an solchen Lösungen angestellten Versuche Ketteler's und seiner Schüler sich darauf beschränken müssen, durch höhere Concentration grössere Anomalie zu erzielen. Dann darf die Genauigkeit der Messung eine etwas geringere sein. Aber es ist bei keinem dieser Versuche gelungen, im Gebiete stärkster Absorption einwandsfreie Resultate zu erhalten. Die Dispersionscurve konnte also nur an den Grenzen des Absorptionsstreifens genügend genau gemessen und mit der Theorie verglichen werden.

Bei den Messungen an Lösungen muss weiter in Betracht gezogen werden, dass man es nicht mit einer einheitlichen Substanz, sondern mit einem Gemisch aus Lösungsmittel und Farbstoff zu thun hat und dass die Rechnung darum etwas complicirter wird. Trotz dieser Schwierigkeiten haben die Messungen Ketteler's recht erfreuliche Resultate gegeben, können aber nicht als entscheidend angesehen werden, da sie sich nicht durch den ganzen Verlauf der Absorption erstrecken.

217. Es bedeutete darum einen gewaltigen Fortschritt, als wiederum Kundt den kühnen Schritt that, feste Prismen aus Metall mit einem brechenden Winkel von nur wenigen Secunden herzustellen und an diesen Prismen Messungen anzustellen. Pflüger hat diese Methode der Erforschung der anomalen Dispersion dienstbar gemacht, indem er ebensolche Prismen aus festen Farbstoffen herstellte. An diesen liessen sich Messungen im ganzen Gebiete der Absorption ausführen und ergaben als Resultat die erwartete ausserordentlich starke Variation des Brechungsindex (z. B. beim Fuchsin zwischen 0.83 und 2.64). Infolgedessen reichte die nur wenige Einheiten der zweiten Decimale betragende Genauigkeit der Messungen aus, um die Theorie wenigstens soweit zu prüfen, als die grossen rechnerischen Schwierigkeiten zulassen.

218. Wir müssen hier eines Umstandes gedenken, der bei Messungen an Prismen aus absorbirender Substanz beachtet werden muss. Da von dem ein- bezw. austretenden Lichtbündel mindestens das eine schief auf der Prismenfläche steht, haben wir es nicht mehr mit einer Lichtbewegung zu thun, deren Wellenebenen gleicher Phase mit denen gleicher Amplitude zusammenfallen (vgl. § 132). Die üblichen Methoden, den Brechungsindex aus dem Prismenwinkel und dem Ablenkungswinkel zu berechnen, bedürfen daher aus den früher entwickelten Gründen einer Correctur, und die Theorie dieser Erscheinung

ist von Voigt[1]), Drude[2]) und Lorentz[3]) einer eingehenden Betrachtung unterzogen worden (vgl. § 338). Hierbei hat sich ergeben, dass die Correctur zu vernachlässigen ist bei kleinem Extinctionsindex oder bei sehr geringem Einfalls- oder Prismenwinkel. In praxi kommen nun nur diese beiden Fälle vor. Entweder wir untersuchen schwach absorbirende Substanzen (wie Lösungen von Farbstoffen in Alcohol) in Hohlprismen von grossem brechenden Winkel, oder stark absorbirende Substanzen (feste Farbstoffe und Metalle) in Form von Prismen mit sehr kleinem brechenden Winkel und bei kleinem Einfallswinkel. Im ersteren Falle dürfen wir über eine gewisse Concentration, im zweiten Falle über einen gewissen Winkel nicht hinausgehen, weil die Prismen dann eben so undurchsichtig werden, dass Messungen unmöglich sind. Die Correctur kommt darum für uns practisch nicht in Betracht und wir können uns hier mit dieser Andeutung begnügen.

219. Sehr viel leichter gestaltet sich die experimentelle Bestimmung der Extinctionindices. Die Farbstofflösungen werden in Absorptionsgefässen spectrophotometrisch untersucht. Da es mit leichter Mühe gelingt, Gefässe von wenigen Zehntel Millimetern Dicke ziemlich gleichmässig herzustellen (Spiegelglasplatten mit eingelegten Glimmerplättchen), und diese Dicke zu messen, so lässt sich die Absorption selbst stark concentrirter Lösungen mit einem geeigneten Spectralphotometer in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmen. Dasselbe gilt für feste Farbstoffschichten, die sich sehr schön aus alcoholischer Lösung auf Glas niederschlagen lassen. Ihre Dicke muss freilich sehr viel geringer sein, als die der Lösungen, etwa einige Zehntausendtel Millimeter. Indessen lässt sich selbst eine so geringe Dicke mit Interferenzmethoden ganz gut messen. Auf diese Weise konnte Pflüger die $\varkappa$ bestimmen und so unter Benutzung der an festen Prismen gefundenen ν die Prüfung der Theorie im ganzen Absorptionsstreifen ausführen.

220. Was nun die rechnerische Behandlung des Problems betrifft, so sind die Schwierigkeiten, die sich einer rein analytischen Auflösung der Gleichungen entgegenstellen, unüberwindlich. Wie wir wissen, enthalten die Dispersionsformeln für jeden Absorptionsstreifen 3 Constanten. Wenn nun die Substanz nur einen Streifen z. B. im sichtbaren Spectrum hätte, dann wäre die Sache leicht. Man brauchte nur für drei Wellenlängen die ν und $\varkappa$ zu kennen und einzusetzen, um dann durch Auflösen die 3 Constanten ohne schwierige Rechnungen zu erhalten.

So einfach liegt aber die Sache bei keinem bekannten Körper. Erstlich sind ausser dem Streifen im sichtbaren Spectrum stets auch solche im Ultra-

1) W. Voigt, Ueber die Bestimmung der Brechungsindices absorbirender Medien. Wied. Ann. **24**. p. 144—157 (1885).

2) P. Drude, Ueber die Brechung des Lichtes durch Metallprismen. Wied. Ann. **42**. p. 666—673 (1891).

3) H. A. Lorentz, Ueber die Brechung des Lichtes in Metallprismen. Wied. Ann. **46**. p. 244—259 (1892).

roth oder Ultraviolett oder in beiden Gebieten zugleich vorhanden. Dann könnten wir diese allerdings wie im § 143 in Gruppen zusammenfassen Wenn dann weiter die Variation des Brechungsindex für den Streifen im sichtbaren Spectrum sehr gross wäre, dann könnten wir den Einfluss der beiden ultrarothen und ultravioletten Gruppen, der in Wirklichkeit mit der Wellenlänge variirt, gegenüber dieser grossen Variation als constant ansehen. Wir könnten dann die Formeln (157) folgendermaassen schreiben:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = a^2 + \frac{D\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \tag{359a}$$

$$2\,\nu\varkappa = b^2 + \frac{D\lambda^3 g}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}\,. \tag{359b}$$

Hier stellen a^2 und b^2 den constanten Einfluss der beiden ultrarothen und ultravioletten Gruppen dar, und nur das zweite Glied rechts bezieht sich auf den sichtbaren Absorptionsstreifen. Man hätte dann nur 5 Constanten. und die Berechnung derselben wäre bei dem einfachen Bau der Gleichungen sehr einfach. Ja man könnte unbedenklich b^2, das die von den beiden Gruppen herrührende Absorption darstellt, geich Null setzen, da wir uns in dem der Berechnung unterzogenen sichtbaren Gebiet in sehr grosser Entfernung von diesen ultrarothen und ultravioletten Absorptionen, am untersten „Fuss der Absorptionsberge" befinden. Wir hätten dann nur 4 Constanten.

Aber auch dies Verfahren gelingt nicht, wie die Erfahrung zeigt. Es wäre nämlich nur dann brauchbar, wenn der Streifen im Spectrum nur ein einziger, „symmetrischer", wäre, d. h. nur von einer Molecülart herrührte. Die einfachste Betrachtung im Spectroscop lehrt aber, dass dies nicht der Fall ist. Viele Absorptionsstreifen zeigen bei genauerem Zusehen Maxima und Minima der Schwärzung, und wo dies nicht mit blossem Auge erkannt werden kann, zeigt die Absorptionscurve Unregelmässigkeiten.

Wir dürfen dies dahin deuten, dass diese Streifen aus mehreren, in einander verschwimmenden Unter-Streifen zusammengesetzt sind. Wir müssen also in den Gleichungen (359) die Summenzeichen vor das zweite Glied rechts setzen, wo jedem Summengliede einer der Unterstreifen, mit je drei besonderen Constanten entspricht. Damit wird die Schwierigkeit analytischer Auflösung wieder unüberwindbar. Sie wird um so grösser, als wir diese Unterstreifen vielfach experimentell nicht genau von einander unterscheiden, also auch nicht den Ort des Absorptions-Maximums eines jeden und damit die zu jedem Streifen gehörige Constante λ_m empirisch bestimmen können, um wenigstens ein Drittel der Constanten weniger zu haben.

Die Folge dieser Schwierigkeiten ist, dass wir die Gleichungen durch ein combinirtes rechnerisches und graphisches Verfahren auflösen müssen. das sich niemals von Willkür befreien lässt. Dies Verfahren ist von

Ketteler ersonnen worden, und führt zu sehr brauchbaren Resultaten. Mit Hülfe desselben haben Ketteler und Pulfrich, und Pflüger ihre Rechnungen durchgeführt.

221. Zu den Messungen an Lösungen wollen wir vorweg einige Bemerkungen machen. Zunächst ist zu bedenken, dass wir in einer Lösung keinen einfachen Körper, sondern eine Mischung zweier Körper vor uns haben. Wir müssen also bei Anwendung der Dispersionsformeln zum mindestens zwei schwingungsfähige Molecülsorten und damit zwei Summenglieder annehmen, nämlich ein den Molecülen des Lösungsmittels, ein den Molecülen des gelösten Stoffes entsprechendes. Kommt man damit zu keinem Resultat, so ist der Streifen des gelösten Stoffes in Unterstreifen zu zerlegen. Für das immer farblos gewählte Lösungsmittel fällt diese Complication weg; man kann die Dispersion desselben immer in einer für die Prüfungszwecke ausreichenden Genauigkeit durch ein Summenglied, bezw. durch die Neumann-Ketteler'sche oder die Cauchy'sche Formel darstellen.

Ferner berücksichtigen wir, dass das Cyanin sowohl wie der Alcohol im Lösungszustande andere Eigenschaften haben werden, wie im reinen Zustande. Ist doch bekannt (vgl. Bd. III, Cap. 1), dass die Lage des Absorptionsstreifens und damit die Lage von λ_m von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Im allgemeinen werden sich also sämmtliche Constanten der beiden Substanzen beim Einbringen in der Lösung ändern.

Das λ_m, welches in die Berechnungen eingeht, ist also nicht etwa das des reinen Farbstoffes, sondern das des Farbstoffes in der Lösung, und muss gegebenen Falls (wenn man nämlich das experimentell ermittelte und nicht das zu berechnende einführen will) experimentell an der Lösung bestimmt werden. Wir erwähnen dies ausdrücklich, da über diesen Punkt vielfach Missverständnisse herrschen.

Es fragt sich nun weiter, ob λ_m und damit g von der Concentration der Lösung abhängen. Dies ist nach den experimentellen Ermittelungen nicht der Fall (Beer'sches Gesetz). Die Lage der Absorptionsstreifen verschiebt sich nicht mit der Concentration. Wenn eine solche Verschiebung doch beobachtet wird, so ist es eine scheinbare, von der Asymmetrie des Streifens herrührende: das Maximum der Absorption, d. h. die Schwärzung verschiebt sich scheinbar nach derjenigen Seite, wo die Extinctionscurve den steileren Abfall hat. Man darf also das Maximum der Absorption nicht nach dem blossen Anblick des Streifens bestimmen, sondern muss die Absorptionscurve spectrophotometrisch festlegen, zeichnen und den Gipfel ihres Berges bestimmen. Es ist nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass man auch spectrophotometrisch zu demselben falschen Schluss kommen kann, wie durch Augenbeobachtung, wenn man nämlich zu grosse Spaltbreiten benutzt, und das so gemessene Absorptionsvermögen auf diejenige Wellenlänge beziehen will, welche der Mitte des durch die Spaltbreite gegebenen Spectralbereiches entspricht. Eine leichte Ueberlegung zeigt, dass man dann auch bei strenger Gültigkeit des Beer'-

schen Gesetzes eine scheinbare Abhängigkeit der Absorption von der Concentration bekommt, um so grösser, je schneller die Absorption in dem betreffenden Spectralbereich variirt, d. h. je steiler die Absorptionscurve ist. Durchläuft man den Absorptionsstreifen, so wird man bei breitem Spalt die Lage des Maximums der Absorption nur dann richtig bestimmen, wenn die Curve zu beiden Seiten des Maximums symmetrisch verläuft. Dies ist aber nur selten der Fall. Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dass alle diese Betrachtungen nur für den Fall gelten, wo mit abnehmender Concentration keine Dissociation oder dergl. eintritt. Bei den organischen Farbstoffen ist diese Bedingung anscheinend erfüllt, wenigstens innerhalb des Bereiches der untersuchten Concentrationen.

Während wir λ_m und g als von der Concentration unabhängig betrachten, ist das mit der Constanten D nicht der Fall. D ist ja nach Ketteler für jeden Streifen gegeben durch die Gleichung (154)

$$D = \frac{m}{\mu}(B - C)\, C.$$

D ist also dem m, d. h. der Dichtigkeit der mitschwingenden Molecüle und damit der Concentration der Lösung proportional. Die Richtigkeit dieser Folgerung der Theorie wird in der That bestätigt.

222. Nach diesen Bemerkungen gehen wir über zur Besprechung derjenigen Arbeiten, die die Prüfung der vollständigen Dispersionsformeln zum Gegenstande haben. Die erste Gruppe derselben ist von Ketteler und seinen Schülern an schwach anomal dispergirenden Farbstofflösungen in den Jahren 1877—1882 ausgeführt worden, ohne dass es gelungen wäre, die ν innerhalb des Absorptionsstreifens vollständig zu bestimmen. Daran schliessen sich von 1895—1898 die Arbeiten Pflüger's, die sich mit festen, stark anomal dispergirenden Farbstoffen beschäftigen, die ν und $\varkappa$ innerhalb des ganzen Streifens bestimmen, und die Frage zu einem gewissen Abschluss bringen. Die ersteren Arbeiten verwenden die Ketteler'schen Gleichungen in ihren auf einander folgenden verschiedenen Gestalten, die letzteren die definitiven mit den electromagnetischen übereinstimmenden Gleichungen (157) der Ketteler'schen Theorie.

Nach einigen, an Kundt'schen Messungen ausgeführten Berechnungen Ketteler's[1]) giebt Sieben[2]) zunächst neue experimentelle Bestimmungen der Dispersion an verschiedenen Farbstofflösungen, die aber nur bei den äussersten Verdünnungen auch innerhalb des Streifens glücken. In der Berechnungsweise schliesst er sich Ketteler an. Wir wollen auf diese Rechenmethode, weil für uns instructiv, in Kürze eingehen.

1) E. Ketteler, Zum Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion. Pogg. Ann. **160**. p. 466—486 (1877). Carl Rep. **14**. p. 336—355 (1878).

2) G. Sieben, Untersuchungen über die anomale Dispersion des Lichtes. Wied. Ann. **8**. p. 137—157 (1879).

Benutzt wird eine ältere Ketteler'sche Formel von ähnlicher Form wie (161). Da die Messungen innerhalb des Absorptionsstreifens für concentrirte Lösungen nicht geglückt sind, können wir unter Vernachlässigung des $\varkappa$ und des Reibungsgliedes diese Formel in der vereinfachten, im Durchsichtigkeitsgebiet geltenden Gestalt anschreiben

$$\nu^2 - \nu_\infty^2 = \sum \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Unsern Vorbemerkungen entsprechend zerlegen wir die Summe in nur zwei Glieder, setzen also voraus, dass der Streifen des Cyanins symmetrisch sei. Das dem Alcohol entsprechende Glied habe den Index A, das dem Cyanin entsprechende den Index C.

$$\nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{D_A\, \lambda_{mA}^2}{\lambda^2 - \lambda_{mA}^2} + \frac{D_c\, \lambda_{mc}^2}{\lambda^2 - \lambda_{mc}^2}. \qquad (359\,c)$$

Nun stellen wir folgende Ueberlegung an. Wir nehmen an, die Dispersion des Alcohols in der Lösung lasse sich darstellen durch die zweiconstantige Cauchy'sche Formel

$$\nu^2 = a + \frac{b}{\lambda^2}. \qquad (359\,d)$$

Wir müssen aber dabei bedenken, dass die Constanten des Alcohols in der Lösung andere sind, als im reinen Zustande. a und b sind also keineswegs die Constanten des reinen Alcohols, sondern des Alcohols in demjenigen modificirten Zustande, in dem er sich innerhalb der Lösung befindet. a und b sind also unbekannt. Wenn wir annehmen, dass die Dispersion des „modificirten“ Alcohols sich durch (359d) darstellen lasse, so heisst das: wir können das A-glied in (359c) durch diesen Ausdruck ersetzen, müssen aber dabei bedenken, dass das constante Glied a schon in dem constanten Gliede ν_∞^2 der Formel steckt. Wir bekommen somit statt (359c):

$$\nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{D_c\, \lambda_{mc}^2}{\lambda^2 - \lambda_{mc}^2}. \qquad (359\,e)$$

Diese Formel enthält nur 4 Constanten und kann leicht zur Rechnung benutzt werden. Das Resultat ist mangelhaft: gute Uebereinstimmung ausserhalb, total ungenügende innerhalb des Streifens. Von Werth ist nur die Feststellung, dass D in der That proportional der Concentration zu sein scheint.

223. Während Sieben zur Prüfung der Theorie von Dispersionsmessungen, d. h. von der ersten der Dispersionsformeln seinen Ausgang nimmt, stellt Hesse[1]) sich die Aufgabe, die von der Theorie geforderte Abhängig-

1) O. Hesse, Untersuchungen über das Dispersionsgesetz. Wied. Ann. 11. p. 871—907 (1880).

keit der Absorption von λ, d. h. also die Curve $\varkappa = f(\lambda)$ an Farbstofflösungen experimentell zu bestimmen und mit der theoretischen zu vergleichen. Er geht also aus von der zweiten der Dispersionsformeln und benutzt die Ketteler'sche Gleichung (161b), nämlich

$$2\nu\varkappa = \sum \frac{D g \lambda_m^2 \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}. \tag{360}$$

Dies Verfahren ist insofern vortheilhaft, als es gelingt, die Absorption selbst stark concentrirter Lösungen innerhalb des Streifens spectrophotometrisch zu messen. Hesse benutzt Kalklicht, ein Spectrometer mit Vierordt'schem Doppelspalt, und berechnet $\varkappa$ aus dem Absorptionsverhältniss zweier verschieden dicker Schichten gleicher Concentration. Von jedem Farbstoff (Cyanin, Fuchsin und Anilinblau in Alcohol) wird zunächst eine „Normallösung“ von solcher Concentration bereitet, dass selbst im Maximum der Absorption noch genügend Licht hindurch gelassen wird, um eine Messung zu ermöglichen. Durch Verdünnen dieser Lösung werden dann weitere Concentrationen hergestellt.

Die Mangelhaftigkeit des Apparates, die Inconstanz der Lichtquelle, Veränderung der Temperatur und die unvermeidliche Breite des Spaltes rufen indessen erhebliche Messungsfehler hervor. Schliesslich jedoch werden durch gehäufte Beobachtungen für vier alcoholische Cyaninlösungen Werthe gewonnen, die auf zwei Einheiten der dritten Decimale genau sein sollen.

224. Die Rechnung wird folgendermaassen durchgeführt. Zunächst brauchen wir kein Summenglied für den Alcohol anzunehmen, da dieser in dem betrachteten Gebiet farblos ist, d. h. seine in entfernten Gebieten befindlichen Absorptionsstreifen und damit Summenglieder üben in dem von uns betrachteten Gebiet nur verschwindend kleine Wirkung aus. Ferner findet Hesse (allerdings falsch) den Streifen symmetrisch, und damit reducirt sich die rechte Seite von (360) auf ein Glied mit nur drei Constanten. Endlich dürfen wir ν in dem betrachteten Gebiet constant setzen. Denn wie wir wissen, variirt der Brechungsindex selbst concentrirter Lösungen innerhalb des Absorptionsstreifens nur um wenige Einheiten der zweiten Decimale. Dagegen variirt $\varkappa$ in dem Absorptionsstreifen practisch zwischen 0 und relativ grossen Werthen. Man kann also die geringen Variationen von ν gegenüber den grossen von $\varkappa$ vernachlässigen und ν in (360) constant setzen, und zwar gleich ν_m, dem ungefähren Werthe für das Maximum der Absorption. Bringen wir nun ν_m auf die rechte Seite von (360), so wird

$$2\varkappa = \frac{\frac{D g \lambda_m^2}{\nu_m} \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}. \tag{360a}$$

Setzen wir den constanten Factor

$$\frac{D g \lambda_m^2}{\nu_m} = \mathfrak{D}, \tag{361}$$

so wird:

$$2\varkappa = \frac{\mathfrak{D}\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}. \tag{360b}$$

Nun bestimmt man experimentell die Constante λ_m. Diese ist, wie wir wissen, die ungefähre Wellenlänge des Maximums der Absorption (vgl. § 156). Seine wirkliche Wellenlänge ist gegeben durch:

$$\lambda^2_{\mu} = \lambda^2_m - \frac{g^2}{2}. \tag{362}$$

Wenn wir den Streifen als symmetrisch annehmen, so bekommen wir das ungefähre λ_m als das arithmetische Mittel der λ der beiden Grenzen des Streifens, auf die wir das Fadenkreuz einstellen. Zwei experimentell ermittelte $\varkappa$-Werthe liefern nunmehr zwei Gleichungen zur Bestimmung der Constanten D und g, mit denen man die Curve $\varkappa = f(\lambda)$ theoretisch construiren und mit der experimentellen vergleichen kann.

Hesse's Resultate sind, trotzdem er gute Uebereinstimmung mit der Erfahrung zu erzielen glaubt, zum Theil falsch. Er findet Symmetrie des Streifens und Abhängigkeit des λ_m und g von der Concentration.

Richtig ist nur die von ihm gefundene Proportionalität von D mit der Concentration.

225. Hesse's Resultate werden von Pulfrich[1]), der fast gleichzeitig dieselbe Arbeit unter Benutzung besserer Apparate ausführt, berichtigt.

Pulfrich bestimmt die Extinctionsindices von Cyanin in Alcohol, Kaliumpermanganat in Wasser, Anilinblau in Alcohol und ausserdem einigen dichroitischen Präparaten und Krystallen, die uns aber nicht weiter interessiren. Er braucht das Glan'sche Spectralphotometer, Absorptionsgefässe mit Schulz'schem Körper und (der grösseren Constanz wegen) die Petroleumlampe als Lichtquelle. Die Rechnungsmethode ist dieselbe wie bei Hesse. Für Cyanin ergiebt sich durchaus ungenügende Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Insbesondere sind die Differenzen gross an den Grenzen des Absorptionsstreifens. Pulfrich versucht daher Abänderungen der Formel, in denen ein Einfluss etwaiger Absorptionen im Ultraroth und Ultraviolett berücksichtigt wird, ohne Erfolg. Da nun sowohl der blosse Anblick, als auch der Verlauf der $\varkappa$-Curve den Streifen als unsymmetrisch[2]) zeigt, liegt es nahe, in dieser Unsymmetrie den Grund für die Abweichungen anzunehmen und dem Streifen eine Anzahl Unterstreifen, jeden herrührend von einer besonderen Art schwingungsfähiger Cyaninmolecüle, zuzuschreiben. Wir müssen

---

1) C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen über Absorption des Lichtes in isotropen und anisotropen Medien. Wied. Ann. **14**. p. 177—218 (1881). N. Jahrb. Min. **2**. p. 338—340 (1882).

2) Unsymmetrisch in Bezug auf λ^2 als Abscissen; vergl. § 147.

darum die vollständige Formel mit entsprechend vielen Summengliedern benutzen. Wie dies auszuführen ist, darüber handeln zwei nachher zu besprechende Arbeiten von Ketteler und Pulfrich.

Die Unsymmetrie des Streifens ist nun auch die Ursache der von Hesse gefundenen, aber nur scheinbaren Verschiebung des Absorptionsmaximums mit der Concentration. Die Proportionalität von D mit der Concentration wird von Pulfrich bestätigt.

226. Während die bisher besprochenen Arbeiten entweder nur die Dispersion, oder nur die Absorption zum Gegenstande hatten, versucht Ketteler[1]) nunmehr selbst, an einer Reihe verschieden concentrirter Cyaninlösungen zugleich beide Grössen ν und $\varkappa$ zu bestimmen und seinem Ziel, der Bestätigung seiner Gleichungen, näher zu kommen. Er verfeinert die Beobachtungsmethoden. indem er zur Erzeugung monochromatischen Lichtes einen von ihm als „Fixator" bezeichneten Apparat verwendet. Dieser ist ein Spectroscop mit gerader Durchsicht. Das Ocular wird entfernt und in der Brennebene des Fernrohrs eine Glasplatte angebracht; auf ihr entsteht ein reelles Spectrum. Die Glasplatte trägt eine auf Wellenlängen geaichte Scala, so dass man zu jedem Scalentheil das zugehörige λ des Spectrums ohne weiteres ablesen kann. Der Apparat wird so justirt, dass das Spectrum vertical steht und seine Ebene in der Spaltebene eines grossen Spectrometers liegt. Der Spalt des letzteren ist entfernt und statt dessen ein der Glasteilung möglichst nahes Fadenkreuz angebracht. Infolge dessen erscheinen die Bilder der Scalentheile und des Fadenkreuzes im Fernrohr des zweiten Spectrometers gleichzeitig scharf. Sei der eine Faden des Fadenkreuzes horizontal und falle mit irgend einer Wellenlänge zusammen, der andere Faden vertical. Wenn dann auf dem Tischchen des zweiten Spectrometers ein Hohl-Prisma mit verticaler brechender Kante steht, so hat man offenbar eine Modification der Kundt'schen Methode gekreuzter Prismen. Man wird im Fernrohr das Bild des reellen Spectrums so verzerrt erblicken wie bei Kundt und insbesondere wird das Bild des senkrechten Fadens ein Abbild der Dispersionscurve sein.

Der Fixator ist um eine horizontale Achse derart drehbar, dass man jeden Scalentheil, dass heisst jede Wellenlänge mit dem Horizontalfaden des Fadenkreuzes zur Deckung bringen kann. Die im Fernrohr beobachtete Ablenkung des Fadenkreuzschnittpunktes giebt dann in bekannter Weise für die betr. Wellenlänge die Brechung des mit Cyaninlösung gefüllten Hohl-Prismas an.

Als Lichtquelle dient die Sonne. Die Hohlprismen haben 30° und 45° brechende Winkel. Der Temperaturcoefficient der Lösungen wird angenähert bestimmt und in Rechnung gesetzt. Der Fixator entwickelt aber

---

1) E. Ketteler, Experimentaluntersuchung über den Zusammenhang zwischen Refraction und Absorption des Lichtes. Wied. Ann. **12.** p. 481—518 (1881); Theoret. Optik pag. 559 —592. Braunschweig 1885.

gerade für die Gegend des Absorptionsstreifens ein intensives falsches Licht, so dass selbst bei den schwächsten Absorptionen die Dispersion nur wenig in den Streifen hinein verfolgt werden kann.

Die Dispersionscurven werden in grösstem Maassstabe auf Coordinatenpapier aufgetragen. Die grösseren Beobachtungsfehler lassen sich dabei leicht erkennen. Sie werden durch Ausgleichung der Curven beseitigt und mit den so corrigirten Werten der ν wird gerechnet.

227. An denselben Lösungen werden gleichzeitig Absorptionsmessungen mittelst des Glan'schen Spectralphotometers und einer Petroleumlampe als Lichtquelle vorgenommen. Als Absorptionsgefäss dienen zwei durch Glimmerblättchen getrennte Glasplatten, zwischen denen man die Lösung sich capillar ausbreiten lässt. In dem Hohlraum befindet sich als Schulz'scher Körper ein dünnes Glimmerblättchen von sphärometrisch gemessener Dicke, nämlich ca. 0,02 mm. Es ist klar, dass die Dicken-Messungsfehler sehr beträchtlich sein müssen. Die Bestimmung der $\varkappa$ innerhalb des Absorptionsstreifens gelingt nur für die beiden schwächsten Concentrationen, — zweifellos eine Folge der geringen Intensität der Lichtquelle.

228. Die Berechnung geht, wie bei Hesse, von der Gleichung (360), d. h. von den Absorptionsbestimmungen aus, unter Berücksichtigung der Unsymmetrie des Streifens. Um indessen die Rechnung zu vereinfachen, berücksichtigt Ketteler die scheinbare Wanderung von λ_m mit der Concentration und betrachtet für jede Concentration das zugehörige scheinbare λ_μ als die „empirische Schwerpunktsabscisse des Absorptionsberges", d. h. als den Gipfel des nunmehr als symmetrisch gedachten Berges. Unter dieser Voraussetzung ist für jede Concentration die Formel ohne das Summenzeichen anwendbar. λ_μ, der Gipfel des Absorptionsberges wird einer Zeichnung der Curve $\frac{k}{\lambda} = f(\lambda)$ entnommen[1]), und λ_m mittelst der Gleichung (361) berechnet. ν setzt man constant und zwar gleich dem der experimentellen Curve entnommenen Werth ν_m für λ_m. $M = D\lambda_m^2$ und g werden mit Hülfe verschiedener $\varkappa$-Werthpaare aus (360a) berechnet und damit die theoretische Curve construirt. Die Uebereinstimmung ist ziemlich befriedigend (Tab. 5).

Tabelle 5.

Extinctionsindices von Cyaninlösungen nach Ketteler.

Concentration $^1/_{36}$				Concentration $^1/_{12}$			
λ	$\varkappa_{beob.}$	$\varkappa_{ber.}$	Δ	λ	$\varkappa_{beob.}$	$\varkappa_{ber.}$	Δ
634	0,00010	0,00035	— 25	620	0,00117	0,00138	— 21
607	0,00112	0,00108	+ 4	605	0,00259	0,00245	+ 14
586	0,00124	0,00121	+ 3	589	0,00279	0,00281	— 2
560	0,00053	0,00043	+ 10	575	0,00200	0,00190	+ 10
538	0,00017	0,00020		540	0,00053	0,00054	— 1

1) Nicht etwa der Curve $\varkappa = f(\lambda)$! $\varkappa$ ist ja bezogen auf die zugehörige Wellenlänge im Aether als Einheitsdicke. Das Maass der Absorption ist $\frac{\varkappa}{\lambda}$. Vergl. § 131.

229. Wir gehen nunmehr über zur Berechnung der Dispersionscurve. d. h. zur Anwendung der Gleichung ($D\lambda_m^2 = M$ gesetzt):

$$\nu^2 - \varkappa^2 - \nu_\infty^2 = \sum \frac{M(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}. \tag{363}$$

Darin wird der soeben gewonnene Mittelwerth

$$g^2 = 0.00231\,,$$

als bekannt vorausgesetzt. In der Gleichung steht das Summenzeichen, da wir hier kein einfaches Medium, sondern eine Mischung von Alcohol und Cyanin, d. mindestens zwei Arten Molecüle haben. Die Summe hat also zwei Glieder und dementsprechend hätten wir sechs Constanten, womit sehr schwer zu rechnen sein würde. Nun ist $\varkappa^2$ eine sehr kleine Grösse gegenüber ν^2 und lässt sich darum vernachlässigen. Wir schreiben dann die Formel

$$\nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{M_A(\lambda^2 - \lambda_{mA}^2)}{(\lambda^2 - \lambda_{mA}^2)^2 + g_A^2\lambda^2} + \frac{M_C(\lambda^2 - \lambda_{mC}^2)}{(\lambda^2 - \lambda_{mC}^2)^2 + g_C^2\lambda^2}. \tag{364}$$

Hier enthält das letzte Glied rechts den Einfluss des Cyanins. Das Glied

$$\nu_\infty^2 + \frac{M_A(\lambda^2 - \lambda_{mA}^2)}{(\lambda^2 - \lambda_{mA}^2)^2 + g_A^2\lambda^2} = \mathfrak{m}^2 \tag{365}$$

dagegen können wir auffassen als den Brechungsindex des Alcohols selbst, freilich in demjenigen modificirten Zustande, in dem er sich in der Lösung befindet (vgl. § 221, 222). Wir wollen nun die Formel vereinfachen auf Grund der folgenden Ueberlegung. Wir nehmen an, dass der Brechungsindex $\mathfrak{m}_0$ des reinen Alcohols darstellbar sei durch die Formel (vgl. § 222):

$$\mathfrak{m}_0^2 = -e_0\lambda^2 + a_0 + \frac{b_0}{\lambda^2} + \frac{c_0}{\lambda^4}. \tag{366}$$

Die Gleichung für den Brechungsindex $\mathfrak{m}$ des modificirten Alcohols soll aus (366) hervorgehen durch eine Aenderung der Constanten. Nun sind in (366) a_0 und $\frac{b_0}{\lambda^2}$ die ausschlaggebenden Glieder (vgl. § 251). Wir wollen darum versuchsweise zur Vereinfachung annehmen, dass für jede beliebige Concentration die Grösse e_0 sich in demselben Verhältnisse $\left(\frac{a_0+\alpha}{a_0}\right)$ ändere wie a_0, und c_0 in demselben Verhältnisse $\left(\frac{b_0+\beta}{b_0}\right)$ wie b_0. Dann ist offenbar:

$$\begin{aligned}\mathfrak{m}^2 &= -e_0\left(1+\frac{\alpha}{a_0}\right)\lambda^2 + (a_0+\alpha) + \frac{b_0+\beta}{\lambda^2} + c_0\left(\frac{b_0+\beta}{b_0}\right)\cdot\frac{1}{\lambda^4} = \\ &= \mathfrak{m}_0^2 + \alpha\left(1 - \frac{e_0}{a_0}\lambda^2\right) + \beta\cdot\frac{1}{\lambda^2}\left(1 + \frac{c_0}{b_0}\,\frac{1}{\lambda^2}\right).\end{aligned} \tag{367}$$

Setzen wir:

$$\left(1 - \frac{e_o}{a_o} \lambda^2\right) = x; \quad \frac{1}{\lambda^2} \left(1 + \frac{c_o}{b_o} \frac{1}{\lambda^2}\right) = y, \tag{368}$$

so erhält (364) die Form:

$$\nu^2 - \mathfrak{m}_o^2 = \alpha x + \beta y + \frac{M_C (\lambda^2 - \lambda^2_{mC})}{(\lambda^2 - \lambda^2_{mC})^2 + g_C^2 \lambda^2}. \tag{369}$$

Darin ist $g_C^2 = 0.00231$ aus den Absorptionsmessungen bekannt. x und y berechnen wir aus den Constanten des reinen Alcohols, worüber besondere Messungen vorliegen. $\mathfrak{m}_o$, der Brechungsindex des reinen Alcohols ist ebenfalls für jede Wellenlänge bekannt. Es bleiben also die Constanten a, β, M_C und λ_{mC}. Diese berechnet man, indem man vier beobachtete Werthe von ν in die Gleichung einsetzt und auflöst. Ketteler führt aber Vereinfachungen zur Ausführung der numerischen Rechnung ein, die von Willkür nicht frei sind. Mit den auf diese Weise berechneten α und β, sowie den bekannten $\mathfrak{m}_o^2$ wird nach Gleichung (367) das $\mathfrak{m}^2$ für jede Wellenlänge berechnet. Nunmehr sind in den ursprünglichen Formeln (360) und (363a) in der Schreibweise:

$$\nu^2 - \varkappa^2 = \mathfrak{m}^2 + \frac{M_C (\lambda^2 - \lambda^2_{mC})}{(\lambda^2 - \lambda^2_{mC})^2 + g_C^2 \lambda^2}, \tag{370 a}$$

$$2\nu\varkappa = \frac{M_C g_C \lambda}{(\lambda^2 - \lambda^2_{mC})^2 + g_C^2 \lambda^2}, \tag{370 b}$$

sämmtliche Constanten bekannt. Ketteler berechnet aus ihnen die ν und $\varkappa$, die er in sechs Tabellen für sechs Concentrationen den beobachteten Werthen gegenüberstellt. Die Uebereinstimmung ist für die ν der beiden verdünntesten Lösungen einigermaassen befriedigend, dagegen nicht so für die $\varkappa$ aller und für die ν der concentrirteren Lösungen. Da keine einzige der Beobachtungsreihen in den Absorptionsstreifen eindringt und wir in der demnächst zu besprechenden Arbeit ausführlichere Tabellen über denselben Gegenstand geben, wollen wir hier auf ihre Wiedergabe verzichten. Nur die Werthe der Constanten seien zusammengestellt.

230. Wir entnehmen daraus das wichtigste Resultat, dass die Constanten M_C für die verdünnteren Lösungen $\frac{1}{36}$ und $\frac{1}{12}$, nach ganz verschiedenen

Tabelle 6.

Die Constanten, berechnet aus Absorptionsbeobachtungen vermittelst Gleichung (360 a).

Concentration	M_C	λ_{mC}	g_C^2
$^1/_{36}$	0.000102	0.5940	0.00209
$^1/_{12}$	0.000239	0.5930	0.00262

Tabelle 7.

Die Constanten berechnet aus Dispersionsbeobachtungen vermittelst Gleichung (369).

Concentration.	M_C	λ_{mC}
1/36	0.000075	0.5940
1/12	0.000278	0.5932
1/3	0.001132	0.5919
2/3	0.002188	0.5899
3/3	0.003452	0.5862
5/3	0.005797	0.5801

Methoden, nämlich einmal aus Absorptions-, ein zweitesmal aus Dispersionsbeobachtungen berechnet, allerdings unter Benutzung der gleichen $g\mathfrak{k}$, ziemlich gut übereinstimmen. Wenn man dies nicht als blossen Zufall betrachten will, so ist der von der Theorie behauptete innige Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion damit jedenfalls erwiesen und dies ist, in Anbetracht der grossen Schwierigkeiten der Sache, schon ein recht erfreuliches Resultat.

Ferner ist M_C nahezu proportional der Concentration. Da $M_C = D_C \lambda_{mC}^2$ ist, und die λ_{mC} nur wenig variiren, gilt auch nahezu die von der Theorie geforderte Proportionalität zwischen D_C und der Concentration.

231. Nun stimmen freilich die berechneten und experimentellen Dispersionscurven nicht genügend überein. Unsere Schlüsse haben darum keine ausreichende Beweiskraft. In der Voraussetzung, dass die Nichtübereinstimmung ihren Grund habe in der nicht genügend berücksichtigten Unsymmetrie des Absorptionsstreifens, stellen Ketteler und Pulfrich[1]) sich daher die Aufgabe, sämmtliche Rechnungen zu wiederholen, mit der Veränderung, dass der Streifen in mehrere Unterabtheilungen zerlegt wird. Um diesen Rechnungen eine möglichst gesicherte Unterlage zu geben, führen sie die Bestimmungen der Absorption von neuem nach derselben Methode und unter Anwendung aller erdenklichen Vorsichtsmaassregeln aus. Es wird aber nur eine einzige Concentration gewählt und diese mittelst vier verschieden dicker Schulz'scher Körper in vier verschiedenen Schichtdicken untersucht. Aus den so gewonnenen Werthen werden Mittelwerthe gebildet, diese wieder graphisch ausgeglichen und somit eine experimentelle Curve $\varkappa = f(\lambda)$ gewonnen, die einen hohen Grad von Zuverlässigkeit besitzt.[2])

Neue Dispersionsbestimmungen werden leider nicht ausgeführt, sondern die Werthe der vorigen Abhandlung benutzt. Da diese für ganz andere Con-

1) E. Ketteler und C. Pulfrich, Photometrische Untersuchungen. Wied. Ann. 15. p. 337—377 (1882). E. Ketteler, Theoretische Optik. p. 592—637 Braunschweig (1885).

2) Nebenbei werden noch für 4 Wellenlängen Bestimmungen des $\varkappa$ bei der doppelten Verdünnung ausgeführt. Dividirt man die bei der ersten Concentration erhaltenen Werthe des $\varkappa$ durch die bei dieser halb so grossen Concentration erhaltenen, so ergeben sich die vier Quotienten

2.034; 1.997; 2.005; 1.975.

Es sind also die Extinctionsindices sehr genau der Concentration proportional.

centrationen ausgeführt sind, müssen zunächst die neu gewonnenen Absorpsionswerthe auf die früheren Concentrationen umgerechnet werden. Leider ist aber das Verhältniss der Concentration der Lösung der früheren Abhandlung zu der hier benutzten unbekannt und muss gleichfalls errechnet werden. Es ist klar, dass durch dies complicirte Verfahren der Vortheil der neuen verbesserten Absorptionsbestimmungen zum Theil illusorisch gemacht wird.

232. Wir besprechen nunmehr die Rechenmethode. Unsere Aufgabe ist, die vollständigen Dispersionsformeln (161) anzuwenden, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der Absorptionsstreifen des Cyanins aus einer Reihe von Unterstreifen besteht. Wir schreiben die Gleichungen (370a und b) in der Form (den Index C wollen wir diesmal weglassen, um die Gleichungen übersichtlicher zu machen):

$$\nu^2 - \varkappa^2 = \mathfrak{m}^2 + \sum \frac{M(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \tag{371a}$$

$$2\,\nu\varkappa = \sum \frac{Mg\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \tag{371b}$$

Diese Form unterscheidet sich von (370a, 370b) nur dadurch, dass vor den Gliedern rechts, welche den Einfluss des Cyanins darstellen, das Summenzeichen steht. Jedem Glied der Summe entspricht ein Unterstreifen des Absorptionsstreifens. $\mathfrak{m}$ bedeutet wieder den Brechungsindex des „modificirten" Alcohols.

Wir wollen nun den Ausdruck für $\mathfrak{m}$ zwar ähnlich wie in (367) bis (369), aber allgemeiner behandeln, indem wir annehmen, dass c_0 sich ändere um γ. Dann wird offenbar

$$\mathfrak{m}^2 = (a_0 + \alpha)\,x + (b_0 + \beta)\frac{l}{\lambda^2} + (c_0 + \gamma)\frac{l}{\lambda^4} = \mathfrak{m}_0^2 + \alpha x + \frac{\beta}{\lambda^2} + \frac{\gamma}{\lambda^4}. \tag{372}$$

In (371b) setzen wir wieder für das variable ν den constanten Werth ν_m des Maximums der Absorption und schreiben zur Vereinfachung

$$\lambda_\mu^2 = \lambda_m^2 - \frac{1}{2}g^2; \quad h = g^2\lambda_\mu^2 + \frac{1}{4}g^4; \quad \frac{Mg}{2\nu_m} = M'. \tag{372a}$$

Dann werden die Gleichungen (371a und b):

$$\nu^2 - \varkappa^2 = \mathfrak{m}^2 + \sum \frac{M\left(\lambda^2 - \lambda_\mu^2 - \frac{1}{2}g^2\right)}{\left(\lambda^2 - \lambda_\mu^2\right) + h}; \tag{373a}$$

$$\varkappa = \sum \frac{M'\lambda}{\left(\lambda^2 - \lambda_\mu^2\right)^2 + h}. \tag{373b}$$

In diesen Gleichungen durften wir die sehr kleinen Grössen $\frac{g^2}{2}$ und $\frac{g^4}{4}$ vernachlässigen.

233. Nunmehr ist die Behandlung im Princip die gleiche wie in § 229. Sie wird aber wesentlich complicirter dadurch, dass wir auf der rechten Seite das Summenzeichen und damit für jedes Glied der Summe besondere Constanten M, g und λ_m haben. Wären nun die Unterstreifen, denen je ein Glied der Summe entspricht, ihrer Zahl und Lage nach bekannt, so wäre die Aufgabe wenigstens etwas vereinfacht. Wir wüssten dann, wie viele Summen-Glieder vorhanden sind, und wir könnten wenigstens das λ_m jedes Gliedes, d. h. das Maximum der Absorption jedes Unterstreifens experimentell bestimmen. Das ist aber leider nicht der Fall. Selbst bei genauester Betrachtung des Absorptionsstreifens können wir keine Maxima der Schwärzung erkennen. Wir müssen also sehen, wie wir auf andere Weise zur Kenntniss dieser Dinge gelangen.

234. Da eine analytische Auflösung der Gleichungen selbst bei wenigen Unterstreifen zu unüberwindlichen Schwierigkeiten führt, wenden Ketteler und Pulfrich ein sehr hübsch ersonnenes, graphisches und rechnerisches Verfahren an. Man geht wieder aus von der experimentell ermittelten Curve $\varkappa = f(\lambda)$, der wir aber die Form geben $\frac{\varkappa}{\lambda} = f(\lambda^2)$. Wir zeichnen sie zunächst in möglichst grossem Maassstabe auf Coordinatenpapier, indem wir die $\frac{\varkappa}{\lambda}$ als Ordinaten, die λ^2 als Abscissen auftragen. Diese Curve stellt einen Berg dar, und dieser Berg ist wieder zusammengesetzt aus einer Reihe von Unterbergen, etwa wie die Fig. 30 auf pag. 457 zeigt, in der ein Berg aus sieben Unterbergen zusammengesetzt ist. Jede Ordinate des Hauptberges ist die Summe der zugehörigen Ordinaten der Unterberge.

Von diesen Unterbergen kennen wir aber weder die Zahl noch die genaue Lage. Wir wissen nur, dass jeder Unterberg verlaufen muss nach dem Gesetz, welches die Formel (373b) für jeden ihrer Summanden vorschreibt, oder, wenn wir die Ordinaten eines Unterberges $= y$ setzen, nach dem Gesetz

$$y = \frac{M'}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + h}. \tag{375}$$

Wir wissen, dass der durch (375) dargestellte Unterberg in Bezug auf seinen durch λ_μ gegebenen Gipfel symmetrisch verläuft, wenn wir als Abscissen die λ^2 nehmen (vergl. § 147). Die Ordinate des Gipfels ist für $\lambda = \lambda_\mu$:

$$y_\mu = \frac{M'}{h}.$$

Ob er sehr steil oder flach abfallend verläuft, hängt also von der Constanten h ab. Je kleiner h, um so höher, steiler und spitzer ist der Berg bei gleichem M'. Wir versuchen nun, die $\frac{\varkappa}{\lambda}$-Curve, die wir auf Coordinatenpapier gezeichnet haben, in solche nach dem Gesetz (375) verlaufende Berge zu zerlegen. Wir zeichnen zunächst nach dem Augenmaass einige solche Berge 1, 2 etc. ein, mit willkürlichen Mittelordinaten

$$y_{\mu 1} = \frac{M'_1}{h_1}; \quad y_{\mu 2} = \frac{M'_2}{h_2}; \text{ etc.}$$

und prüfen durch Rechnung, ob ihre Gestalt dem Gesetz (375) entspricht. Wir probiren es zuerst mit drei, dann mit mehr Bergen und versuchen sie planmässig so zu gruppiren und in ihrer Grösse und Steilheit auszuwählen, dass die Summe ihrer Ordinaten, mit dem Zirkel gemessen, für jedes λ^2 gleich der Ordinate der $\frac{\varkappa}{\lambda}$-Curve ist. Begreiflicher Weise ist hier der Willkür reichlich Spielraum gelassen. Wenn man indessen unter steter Combinirung von Zeichnung, Zirkelabmessung und Rechnung planmässig fortschreitet, so stellen sich doch allmählich gewisse nothwendige Bedingungen mit genügender Bestimmtheit heraus. Die Arbeit ist freilich überaus mühsam, doch gelingt es schliesslich Ketteler und Pulfrich, die gemessene Curve in sieben solche Unterberge zu zerfällen, so zwar, dass die Summe ihrer Ordinaten für jede Wellenlänge nur um höchstens 2 % von der beobachteten Ordinate des Hauptberges abweicht. Nur am Fusse des Berges, wo die Curven immer flacher werden, d. h. also an den äussersten Rändern des Absorptionsstreifens, wo die Absorption unmerklich wird, ist die Genauigkeit erheblich geringer.

Mit den Abmessungen dieser 7 Unterberge sind auch ohne weiteres ihre 21 Constanten h, λ_μ^2 und M' und damit auch die M und g gegeben, und damit ist zunächst die Aufgabe gelöst, den Verlauf der Absorption so darzustellen, wie es die Theorie verlangt.

235. Die eigentliche Prüfung der Theorie besteht nun aber darin, ob es gelingt, mit Hülfe dieser aus der Absorption berechneten Constanten auch die Dispersionscurve der untersuchten Lösung darzustellen. Zu ihrer Berechnung brauchen wir nunmehr die Dispersionsformel (373 a), die wir mit Hülfe von (372) und unter Vernachlässigung von $\frac{1}{2} g^2$ und $\varkappa^2$ folgendermaassen schreiben:

$$\nu^2 - \mathfrak{m}_0^2 = \alpha x + \frac{\beta}{\lambda^2} + \frac{\gamma}{\lambda^4} \sum \frac{M(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + h}. \qquad (376)$$

Darin sind bekannt die 21 Constanten der Summe. Ferner sind bekannt die Brechungsindices des reinen Alcohols $\mathfrak{m}_0$, und nach (368) die Grösse

x aus den Constanten des reinen Alcohols. Auch in (368) können wir $\frac{\alpha}{a_0}k$ vernachlässigen, und das erste Glied rechts in (376) α schreiben, statt αx.

Unbekannt sind aber die Constanten α, β und γ. Wir können darum die ν-Curve nicht ohne weiteres berechnen und mit der Erfahrung vergleichen, sondern wir müssen einen anderen Weg einschlagen. Dieser wird dadurch erheblich complicirt, dass die ν der Lösung gar nicht experimentell bestimmt sind. Es wird vielmehr zurückgegriffen auf die Dispersionsbestimmungen der vorigen Arbeit. Diese sind aber an ganz anderen Concentrationen angestellt worden, deren Procentgehalt nicht festgestellt worden ist. Nun sind freilich die 7 verschiedenen λ_μ^2 und h absolute Constanten, die für alle diese Concentrationen gelten. Aber die M hängen ab von der Concentration, und diese werden nur rückwärts bestimmt mittelst eines Verfahrens, durch dessen Wiedergabe wir die ohnehin schon verwickelte Sache nicht noch complicirter machen wollen.

Wir stellen uns also vor, die ν der in dieser Abhandlung untersuchten Lösung seien experimentell bestimmt worden, und schreiben Gleichung (376) folgendermaassen:

$$\nu^2 - \alpha - \frac{\beta}{\lambda^2} - \frac{\gamma}{\lambda^4} = \mathfrak{m}_0^2 + \sum \frac{M(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2) + h}; \tag{377}$$

$$[= X = F(\lambda^2)].$$

Die rechte Seite derselben ist uns vollständig bekannt, da uns die m_0 für jedes λ^2, sowie die 21 Constanten bekannt sind. Sie stellt eine Curve dar, die wir $X = F(\lambda^2)$ nennen wollen. Nun berechnen wir diese rechte Seite für drei passend ausgesuchte Wellenlängen λ_1, λ_2 und λ_3. Wir bekommen so drei Werthe X_1, X_2 und X_3, und damit offenbar 3 Gleichungen:

$$\nu_1^2 - \alpha - \frac{\beta}{\lambda_1^2} - \frac{\gamma}{\lambda_1^4} = X_1; \text{ etc.},$$

wo die ν_1, ν_2, ν_3 die zu den drei Wellenlängen gehörigen Brechungsindices sind. Setzen wir diese aus den experimentellen Bestimmungen bekannten ν ein, so erhalten wir durch Auflösung nach α, β, und γ die Werthe dieser Constanten und damit sind nunmehr sämmtliche Constanten der Formel (377) bestimmt. Wir können jetzt ν für jede Wellenlänge berechnen und mit dem beobachteten Werthe vergleichen.

236. In Tabelle 8 geben wir für zwei verschiedene Concentrationen die Werthe der berechneten und beobachteten ν.

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung ganz gut. Bezüglich der Constanten ergiebt sich das Resultat, dass nicht nur die M, sondern auch die α der Concentration proportional sind.

Tabelle 8.

Prüfungsergebnisse der Dispersionsformeln am Cyanin nach Ketteler und Pulfrich.

λ in $\mu\mu$	Normallösung ν beob.	Normallösung ν ber.	Normallösung Δ	Concentration $^1/_{36}$ ν beob.	Concentration $^1/_{36}$ ν ber.	Concentration $^1/_{36}$ Δ
787	1.36993	1.36995	— 2	—	1.35745	—
755	1.37128	1.37128	0	—	1.35800	—
727	1.37301	1.37291	+ 10	1.35858	1.35854	+ 4
701	1.37495	1.37492	+ 3	—	1.35906	—
678	1.37763	1.37763	0	1.35951	1.35958	— 7
659	1.38122	1.38122	0	1.36011	1.36009	+ 2
641	absorbirtes Gebiet	1.3871	—	1.36079	1.36064	+ 15
607		1.3920	—	absorbirtes Gebiet	1.3616	—
561		1.3491	—		1.3620	—
551		—	—	1.36261	1.36232	+ 29
542		1.3513	—	1.36286	1.36268	+ 18
516		—	—	1.36392	1.36389	+ 3
509		1.3596	—	—	—	—
490		—	—	1.36524	1.36532	— 8
468	1.36690	1.36693	— 3	1.36666	1.36666	0
458	1.36853	1.36845	+ 8	1.36732	1.36735	— 3
450	1.36977	1.36967	+ 10	1.36799	1.36793	+ 6

Da Ketteler und Pulfrich die Bestimmung der Dispersionscurve nicht neu vorgenommen haben, besteht wohl kaum ein Zweifel, dass durch Umrechnen auf frühere Resultate mit Concentrationen völlig unbekannter Zusammensetzung unnöthige Fehler und Complicationen in die Rechnung eingeführt werden. Es kommt hinzu, dass diese Concentrationen sehr gering sind, infolge dessen die Anomalie nicht sehr ausgeprägt zeigen, und dass es trotzdem nicht gelungen ist, die Verhältnisse gerade im interessantesten Theile der Curven, nämlich innerhalb des Absorptionsstreifens messend zu verfolgen. Man wird darum den Untersuchungen keine grosse Beweiskraft zulegen können.

237. Wir gehen nun über zu den Arbeiten Pflüger's. Diesem ist es gelungen, die letztgenannten Mängel zu beseitigen, indem er erstlich Dispersions- und Absorptionsmessungen an derselben Substanz ausführt, zweitens sehr stark anomal dispergirende Mittel (feste Farbstoffe) anwendet, und drittens trotz der sehr starken Absorption im ganzen Absorptionsstreifen einwandfreie Messungen ausführt.

In seiner ersten Arbeit stellt Pflüger [1]) sich die Aufgabe, die Disper-

1) A. Pflüger, Anomale Dispersionscurven einiger fester Farbstoffe. Wied. Ann. **56**. p. 412—432 (1895). — Zur anomalen Dispersion absorbirender Substanzen. Wied. Ann. **58**. p. 670—673 (1896). — Prüfung der Ketteler--Helmholtz'schen Dispersionsformeln an den optischen Constanten anomal dispergirender, fester Farbstoffe. Wied. Ann. **65**. p. 173—213. Nachtrag dazu p. 225—228 (1898). — Prüfung der Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion an den optischen Constanten des festen Cyanins. Wied. Ann. **65**. p. 214—224 (1898).

sion fester Farbstoffe auf directem Wege, nämlich durch prismatische Ablenkung zu bestimmen. Es sollen also Prismen dieser Farbstoffe hergestellt werden, die entsprechend ihrer grossen Absorption sehr dünn, d. h. von sehr kleinem brechenden Winkel (einige Sekunden) sein müssen.

Dieselbe Aufgabe war kurz zuvor von Kundt für Metalle gelöst worden. Um den Zusammenhang nicht zu stören, werden wir über Kundt's Arbeiten erst später berichten und an dieser Stelle nur seine Dispersionsmessungen an solchen sehr dünnen Prismen ausführlicher besprechen.

Die Herstellung der dünnen Farbstoffprismen gelingt Pflüger auf folgendem Wege. Aus Glasröhren von verschiedenem Durchmesser werden Stücke (vgl. Fig. 18) geschnitten, diese, wie die Fig. 18 zeigt, auf Spiegelglasplatten gelegt, und mit einem feinen Pinsel in den Zwischenraum zwischen Rohrstück und Platte einige Tropfen der alcoholischen Lösung des Farbstoffes gebracht. Die Lösung verbreitet sich sofort längs der Berührungslinie der beiden Glasstücke und bildet an jeder Seite dieser Linie je einen schmalen

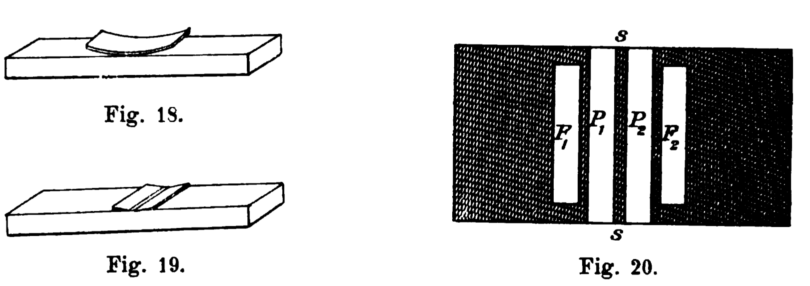


Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

Flüssigkeitsstreifen, dessen Breite man durch Hinzufügen weiterer Tropfen beliebig reguliren kann. Nachdem der Alcohol verdunstet ist, hat sich der Farbstoff auf der Platte in Form zweier Prismen von durchschnittlich 40—130 Secunden brechendem Winkel, mit nach innen liegendem brechenden Winkel, abgesetzt. Fig. 19 zeigt dies in übertriebenem Maassstabe.

Diese Prismen sind im allgemeinen sehr uneben und schlecht. Unter Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln gelingt es indessen, sie zwar nicht gleichmässig gut, aber doch so herzustellen, dass sich zwischen 30 bis 80 angefertigten (je nach Natur des Farbstoffes) je ein brauchbares, nämlich undurchlöchertes, gut spiegelndes befindet.

238. Die Prismen werden nun folgendermaassen zur Messung benutzt. Man blendet zunächst die Glasplatte durch aufgeklebte Papierschablonen so ab, dass nur die Prismen P_1 und P_2 und zwei Fenster F_1 und F_2, deren Zweck später auseinandergesetzt werden soll, frei bleiben (vgl. Fig. 20, wo die schraffirten Theile Papier bedeuten). Schadhafte Stellen der Prismen werden gleichfalls abgeblendet. Ferner muss der dünne Streifen *ss* zwischen den beiden Prismen sehr sorgfältig geschnitten sein, um von den dünnsten, gut durchsichtigen Stellen der Prismen nicht zu viel abzudecken.

Nun befestigt man die Glasplatte a auf dem Tischchen eines Spectrometers derart, dass die brechende Kante der Prismen lothrecht und a senkrecht zur Collimatorachse C steht (Fig. 21). F ist das Fernrohr des Spectrometers. Auf dem Tischchen ist eine Vorrichtung angebracht, um Prismen und Fenster beliebig abblenden zu können.

Der Collimatorspalt wird mit intensivem, monochromatischem Lichte erleuchtet, indem ein zweites schematisch durch das Prisma P angedeutetes Spectrometer, auf dessen Spalt das Bild des positiven Kraters einer starken Bogenlampe L entworfen wird, ein sehr helles reelles Spectrum in der Ebene des Fernrohrobjectivs erzeugt. Das Ocular dieses Fernrohrs ist entfernt und das Spectrum wird auf die Spaltebene o des Collimators C projicirt. Durch Drehen des Fernrohrs des Hilfsspectrometers, dessen Theilkreis auf Wellenlängen geaicht ist, kann jede beliebige Farbe in den Spalt o eindringen.

Zuerst wird der brechende Winkel der Prismen bestimmt. Man blendet die Fenster und Prisma 1 ab, und stellt mittelst des Gauss'schen Oculars auf das von der Oberfläche des Prismas 2 reflectirte Bild des Fadenkreuzes ein. Ebenso macht man es mit Prisma 1 nach Abblendung von 2. Die Differenz der Ablesungen ist die Summe der Winkel β der beiden Prismen. Da es sich hier um eine Genauigkeit von Bruchtheilen einer Secunde handelt, ist selbstverständlich ein Präcisionsspectrometer ersten Ranges nothwendig.

Nun wird für eine beliebige Farbe die Ablenkung gemessen. Zu diesem Zweck werden die Fenster und Prisma 1 abgeblendet. Das Bild des Spaltes, dessen Licht das Prisma 2 passirt hat und von ihm etwas abgelenkt worden ist, wird eingestellt.

Dasselbe geschieht, nachdem man das Prisma 2 abgeblendet, 1 freigegeben hat; das Spaltbild ist dann nach der entgegengesetzten Seite abgelenkt. Die Differenz der Einstellungen giebt die Summe α der Ablenkungen der beiden Prismen.

L P o C T a P_1 P_2 F

Fig. 21.

Da beide Prismen infolge der Art ihrer Herstellung sehr kleine brechende Winkel haben, kann man sie behandeln wie ein Prisma, dessen brechender Winkel die Summe β ihrer beiden brechenden Winkel ist. Dasselbe gilt von den Ablenkungen. Es ist also (vgl. Strahlengang in Fig. 22)

$$\nu = \frac{\sin(\alpha + \beta)}{\sin \beta}.$$

Bei der Kleinheit der Winkel α und β (wenige Secunden) können wir die Winkel statt der sinus setzen, und erhalten

$$\nu = \frac{\alpha + \beta}{\beta}.$$

Wollte man nun die Messung in der beschriebenen Weise ohne besondere Vorsichtsmaassregeln ausführen, so käme man zu ganz falschen Resultaten. Denn die gewöhnlichen Methoden, das Ocular des Beobachtungsfernrohrs scharf auf das Spalt- oder Fadenkreuzbild einzustellen, sind für unsere Zwecke völlig ungenügend. Man überzeugt sich davon leicht, wenn man zunächst scharf einzustellen versucht, und darauf die beiden Fenster F_1 und F_2 abwechselnd abblendet. Selbst wenn die Glasplatte vollkommen planparallel ist, entspricht jedem Fenster eine andere Lage des Spaltbildes. Folgendes ist die Erklärung hierfür. Man habe etwa (Fig. 23) fälschlich auf die Ebene *ba* eingestellt, während die Brennebene der Fernrohrlinse L in Wirklichkeit durch *e* gehe. Dann sieht man bei abwechselndem Abblenden der Fenster das Bild abwechselnd in *b* und *a*, ohne dass es merklich unschärfer erschiene, wie bei der richtigen

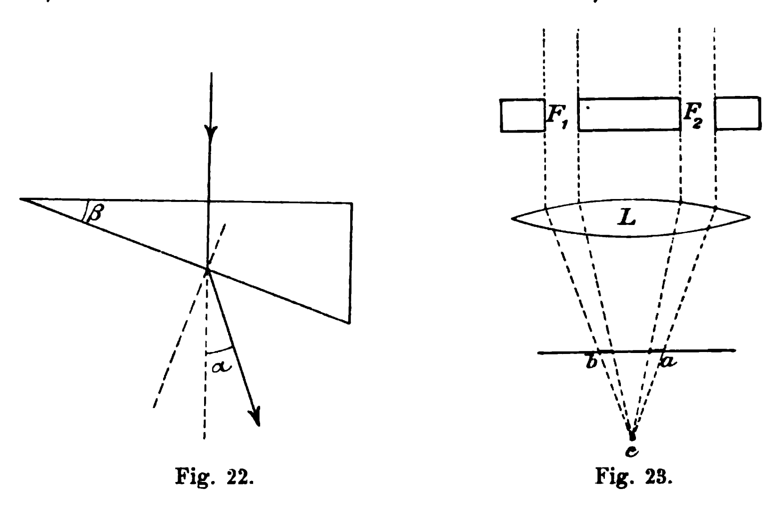


Fig. 22. Fig. 23.

Einstellung des Oculars. Die Ablenkungen, die wir messen wollen, sind aber von derselben Grössenordnung, wie diese scheinbaren Verschiebungen und wir würden daher grosse Fehler begehen, wenn wir nicht ein Mittel zur genauen Einstellung des Oculars hätten.

Dies Mittel besteht nun sehr einfach darin, das Ocular so lange zu verschieben, bis das Spaltbild (oder das reflectirte Fadenkreuzbild bei Messungen mit dem Gauss'schen Ocular) bei abwechselnden Abblenden der Fenster nicht mehr hin und her wandert. Dann ist man sicher, genau auf *c* eingestellt zu haben, und dieser Kundt'schen „Collimirungsmethode" dienen die beiden Fenster F_1 und F_2.

Die Winkelablesungen erfolgen nicht vermittelst der Microskope an dem Theilkreis, sondern werden direct an den Drehungen der mit Sekundentheilung versehenen Alhidadenschraube des Fernrohrs abgelesen. Da jede Ablesung bei dieser Methode nur wenige Zeitsecunden in Anspruch nimmt, macht es keine Mühe, 100 Einzeleinstellungen zu machen, und aus ihnen das Mittel zu nehmen. In der Regel begnügt man sich indessen mit 10 bis 20 Einstellungen.

Der mittlere Fehler beträgt etwa 1 Secunde. Die Genauigkeit der Einstellung ist innerhalb des Absorptionsstreifens etwas geringer, als im Durchsichtigkeitsgebiet, da das Spaltbild dort wegen der Steilheit der Dispersionscurve immer etwas unscharf erscheint.

239. Zur Veranschaulichung der Genauigkeit der Methode geben wir zunächst die Resultate der Messungen am Cyanin. Es werden vier Prismenpaare benutzt, mit folgenden brechenden Winkeln (jede Zahl das Mittel aus 20 Einstellungen):

Prisma 1.	83.2″	
	82.3″	Mittel 82.8″
Prisma 2.	68.1″	
	68.6″	Mittel 68.4″
Prisma 3.	107.2″	
	107.4″	Mittel 107.3″
Prisma 4.	129.6″	
	129.5″	Mittel 129.6″.

Tabelle 9.

Brechungsindices des festen Cyanins nach Pflüger.

Prisma	α	700	671	656	645	620	589	565	540	535	520	505	486	438	407	405	378	350	288
1	82.8″	2.04	2.12	2.19	2.23	1.95	1.68	1.38	—	1.21	—	1.30	1.43	—	—	1.70	—	1.70	1.71
2	68.4″	2.06	2.15	2.19	2.24	1.94	1.74	1.41	1.26	1.18	1.19	1.24	1.39	—	—	—	—	—	—
3	107.3″	2.05	2.12	—	2.21	1.93	1.69	1.39	1.23	1.20	—	1.29	1.41	—	—	—	—	—	—
4	129.6″	2.05	—	—	2.24	—	1.73	1.39	—	1.19	—	—	1.38	—	—	—	—	—	—
0	126.4″	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.59	1.68	—	1.69	—	—
Mittel =		2.05	2.13	2.19	2.23	1.94	1.71	1.39	1.25	1.20	1.19	1.28	1.40	1.59	1.68	1.70	1.69	1.70	1.71

In Tabelle 9 sind die ν-Werthe für Wellenlängen unterhalb 438 $\mu\mu$ mittelst einer später zu besprechenden photographischen Methode gewonnen. Die Dispersionscurve des Cyanins zeigt Fig. 24.

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung zwischen den Werthen für verschiedene Prismen recht gut. Die Genauigkeit beträgt ca. 1—2 Einheiten der zweiten Decimale.

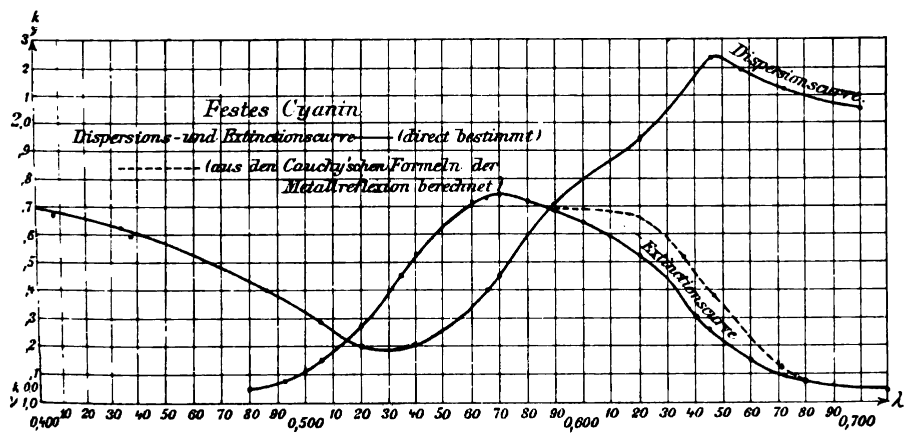


Fig. 24.

Auf demselben Wege werden einige andere Farbstoffe untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 10 und den Figuren 25—29 wiedergegeben.

In diesen Figuren ist der Absorptionsstreifen durch einen dicken Strich parallel der Abscissenachse angedeutet. Die Punkte an den Enden des Striches bedeuten, dass der Streifen hier verwaschen begrenzt ist. Andernfalls beginnt

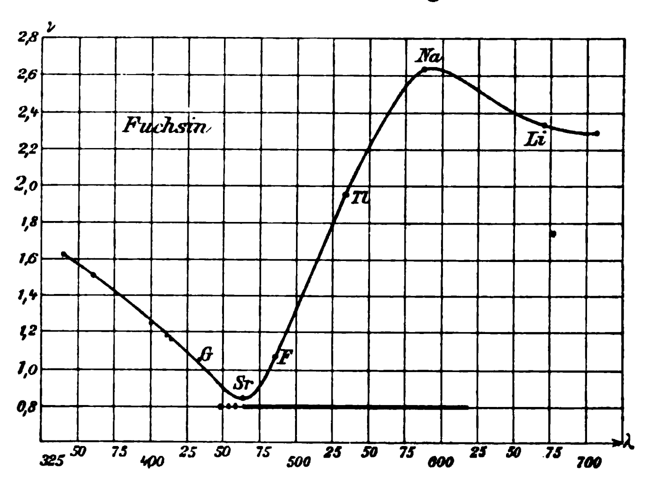


Fig. 25.

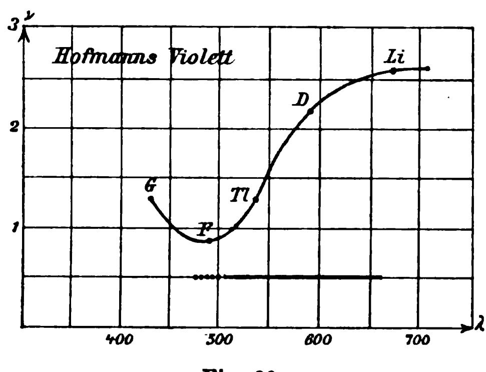


Fig. 26.

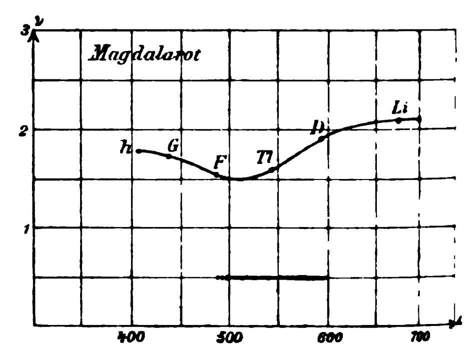


Fig. 27.

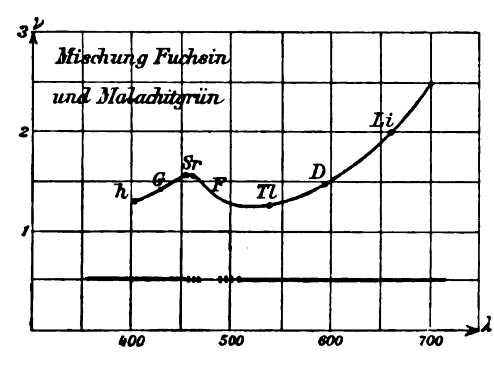


Fig. 28.

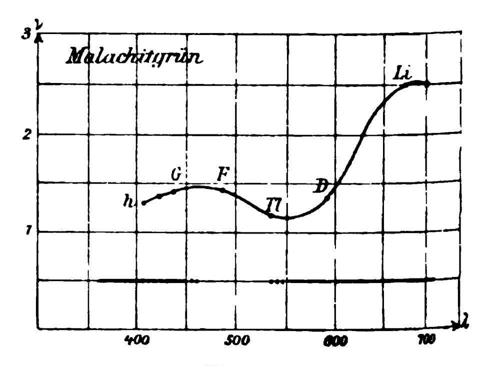


Fig. 29.

der Streifen mit ziemlich scharfer Begrenzung. Einzelne der Farbstoffe zeigen zwei Absorptionsstreifen.

An den Figuren erkennen wir den characteristischen Gang der anomalen Dispersion. Was aber besonders auffällt, das ist erstlich der ganz ausserordentlich grosse Variationsbereich des Brechungsindex (beim Fuchsin z. B. zwischen 0,83 und 2,64), zweitens die der Theorie entsprechende Thatsache, dass ν hinter dem Absorptionsstreifen Werthe kleiner als 1 annehmen kann, d. h. dass die Lichtgeschwindigkeit für diese Strahlen im Körper grösser ist als im freien Aether.

Endlich haben wir hier den ganz unzweifelhaften Nachweis eines stetigen Verlaufs der Curven im Absorptionsstreifen, — alles Thatsachen, für die es bisher eines directen Nachweises ermangelte. Besonders hingewiesen sei noch auf die Curven des Malachitgrüns und der Mischung von Fuchsin und Malachitgrün mit ihren zwei Absorptionsstreifen, und dem entsprechenden zweimaligen Fall der Curve.

Tabelle 10.

Brechungsindices fester Farbstoffe nach Pflüger.

Farbstoff	703μμ	671μμ	589μμ	535μμ	486μμ	465μμ	461μμ	434μμ	416μμ	413μμ	410μμ	403μμ	399μμ	376μμ	360μμ	345μμ
Fuchsin . .	2.30	2.34	2.64	1.95	1.05	—	0.83	1.04	—	1.15	—	—	1.24	—	1.52	1.60
Hofmann's Violett . .	2.57	2.53	2.20	1.27	0.86	—	—	1.32	—	—	—	1.47	—	1.58	—	—
Magdalaroth .	2.06	2.06	1.90	1.56	1.54	—	—	1.72	—	—	1.76	—	—	—	—	—
Malachitgrün	2.49	2.50	1.33	1.16	1.45	—	—	1.38	1.37	—	1.28	—	—	—	—	—
Mischung Malachitgrün und Fuchsin .	2.46	2.00	1.50	1.27	1.36	1.61	1.57	1.37	—	—	1.31	—	—	—	—	—

Diamantgrün	718μμ	656μμ	589μμ	553μμ	527μμ	517μμ	486μμ	475μμ	434μμ
ν =	2.42	2.15	1.27	1.09	1.31	1.41	1.60	1.70	1.48

240. Wir gehen über zur Bestimmung der Extinctionsindices. Zu diesem Zweck werden zwei sehr dünne, verschieden dicke Schichten der Farbstoffe aus alcoholischer Lösung auf Glas niedergeschlagen, ihre Dickendifferenz durch Interferenzversuche und ihre Absorption mittelst eines Spectralphotometers bestimmt. Die Anwendung zweier verschieden dicker Schichten geschieht mit Rücksicht auf die Absorptionsmessungen, wo dann der Betrag der Reflexion bei der Rechnung herausfällt. Zur Dickenbestimmung wird das von Wiener[1]) modificirte Wernicke'sche Verfahren[2]) benutzt, indem auf die beiden Farb-

1) O. Wiener, Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion, Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen. Wied. Ann. 31. p. 629—672 (1887).

2) W. Wernicke, Ueber die Bestimmung der Constanten für die Absorption des Lichtes im metallischen Silber. Pogg. Ann. Ergzgsbd. 8. p. 65—81 (1878). Berl. Ber. p. 128—147 (1876). Ueber die absoluten Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes und über die Theorie der Reflexion. Pogg. Ann. 159. p. 198—232 (1876).

stoffschichten eine zweite Glasplatte gelegt, und die Dickendifferenz der beiden über ihnen befindlichen Luftschichten nach einer Interferenzmethode gemessen wird. Diese Dickendifferenz ist dann gleich der der beiden Farbstoffschichten. Nun ist aber der Phasensprung an der Grenzfläche Luft-Farbstoff erstens im Gebiete metallischer Reflexion unbekannt, und zweitens bei allzu geringen Schichtdicken mit der Dicke variabel. Die Messungen werden darum nur im durchsichtigen Theile des Spectrums ausgeführt, wo der Phasensprung die Gesetze durchsichtiger Körper befolgt, und die Dicke der Schichten wird so gross gewählt, dass der Phasensprung für beide Schichten mit Sicherheit derselbe ist.

Die Extinctionsindices werden dann berechnet aus dem Verhältniss der Lichtschwächungen der beiden Schichten, wobei die Dickendifferenz in die Rechnung eingeht, der Verlust durch Reflexion herausfällt. Es zeigt sich aber, dass diese Messungsmethode nur beim Fuchsin anwendbar ist. Beim Cyanin, dem einzigen anderen untersuchten Farbstoff, gelingt es nicht, brauchbare Schichten von mehr als 250 $\mu\mu$ Dicke zu erzeugen. Da nun wegen der Variabilität des Phasensprungs nicht unter 150 $\mu\mu$ Dicke hinabgegangen werden darf, kann die Dickendifferenz nicht so gross gemacht werden, wie die Messungsfehler verlangen. Man ist infolgedessen genöthigt, die Messungen an einzelnen Schichten, statt an Schichtpaaren auszuführen, d. h. ihre absolute Dicke zu bestimmen und die Extinctionsindices zu berechnen aus den Lichtschwächungen durch das reine Glas, und durch Glas plus Cyaninschicht. Hierbei muss der Reflexionsverlust berücksichtigt werden. Dieser lässt sich zwar für reines Glas leicht nach der Fresnel'schen Reflexionsformel berechnen; für Cyanin kommt aber die Cauchy'sche Formel (§ 331) für Reflexion an absorbirenden Körpern in Betracht, und in diese geht ausser dem aus den Dispersionsbestimmungen bekannten ν das noch unbekannte $\varkappa$ ein. Diese Schwierigkeit wird indessen durch ein Näherungsverfahren erfolgreich umgangen.

Bei den Dickenbestimmungen stellt sich ferner heraus, dass die meisten Schichten uneben sind. Diese werden verworfen, und so bleiben schliesslich von achtzig Schichten nur fünf Schichtpaare für Fuchsin, und drei für Cyanin übrig. Bezüglich der zahlreichen Fehlercorrectionen verweisen wir auf das Original.

Die Dicken der Fuchsinschichten betragen 200 bis 500 $\mu\mu$, die Differenzen 150 bis 200 $\mu\mu$. Die Dicken der Cyaninschichten schwanken zwischen 177 und 239 $\mu\mu$. Ungefähr 10 bis 15 Einzeleinstellungen mit einem mittleren Fehler von 1 % werden zusammengefasst, so dass die Genauigkeit sicher 1 % beträgt.

Bei den Absorptionsbestimmungen macht die sehr kleine Fläche der Schichten (ca. 5 qmm) sowie die bekannte Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe (besonders des Cyanins) besondere Vorsichtsmaassregeln nöthig. Die $\varkappa$ berechnen sich aus der Formel

$$J = J' e^{\frac{-4\pi\varkappa d}{\lambda}},$$

wo J' die auffallende Lichtintensität (für Cyanin nach Abzug der Reflexion), J die austretende, d die Dicke bezw. Dickendifferenz bedeutet.

Die Messungen am Fuchsin verdienen wegen der starken Absorption und der durch die Intensität der Lichtquelle (Sonne) hervorgerufenen Complicationen durch diffuse Strahlung, Lichtempfindlichkeit etc. weniger Vertrauen als die recht guten Messungen am Cyanin. Die Resultate sind in Tab. 11, 12, 13 und Fig. 24 enthalten. Wir sehen, dass $\varkappa$, wie bei den Metallen,

Tabelle 11.

Extinctionsindices des festen Fuchsins nach Pflüger.

Schichtpaar	$\lambda = 589$	$\lambda = 527$	$\lambda = 486$	$\lambda = 455$
1	0.73	1.29	1.06	0.48
2	0.75	1.22	1.01	0.43
3	0.71	1.21	0.98	0.39
4	0.81	1.24	0.89	0.40
5	0.82	1.16	0.94	0.43
Mittel =	**0.76**	**1.22**	**0.98**	**0.43**

Tabelle 12.

Extinctionsindices des festen Cyanins nach Pflüger.

Schicht	$\lambda = 645$	$\lambda = 589$	$\lambda = 565$	$\lambda = 535$	$\lambda = 505$
1	0.28	0.70	0.74	0.45	0.14
2	0.27	0.69	0.71	0.45	0.14
3	0.27	0.65	0.71	0.46	0.15
4	0.26	0.65	0.68	0.40	0.13
5	0.28	0.72	0.78	0.51	0.18
6	0.28	0.71	0.78	0.50	0.16
Mittel =	**0.27**	**0.69**	**0.73**	**0.46**	**0.15**

Tabelle 13.

Extinctionsindices des festen Cyanins nach Pflüger.

Schicht	$\lambda = 710$	$\lambda = 700$	$\lambda = 680$	$\lambda = 660$	$\lambda = 640$	$\lambda = 620$	$\lambda = 600$
1	0.05	0.08	0.08	0.15	0.30	0.54	0.66
2	0.05	0.07	0.10	0.17	0.30	0.54	0.64
Mittel =	**0.05**	**0.08**	**0.09**	**0.16**	**0.30**	**0.54**	**0.65**
$K =$	883	1430	1670	3020	5860	10090	13600

Schicht	$\lambda = 580$	$\lambda = 570$	$\lambda = 560$	$\lambda = 540$	$\lambda = 520$	$\lambda = 500$	$\lambda = 480$
1	0.71	0.75	0.72	0.52	0.26	0.10	0.05
2	0.71	0.75	0.72	0.54	0.26	0.12	0.05
Mittel =	**0.71**	**0.75**	**0.72**	**0.53**	**0.26**	**0.11**	**0.05**
$K =$	15300	16600	16200	12300	6300	2770	1310

Werthe grösser als 1 erreicht. Die Absorptionsstreifen sind unsymmetrisch, und der des Cyanins zeigt eine characteristische Einsattelung, entsprechend dem Buckel der Dispersionscurve für dieselben Wellenlängen, — eine hübsche Demonstration des innigen Zusammenhanges beider Curven.

Wir erwähnen schon hier, dass sich die Bestimmungen am Cyanin im Roth später als fehlerhaft erweisen werden. Die Figur zeigt auch die richtigere (gestrichelte) Curve.

241. Pflüger dehnt seine Messungen auch auf das Ultraviolett aus. Die Absorption wird qualitativ bestimmt, indem man mittelst eines Rowland'schen Gitters das Eisenspectrum photographirt, nachdem die Strahlen eine auf Quarz niedergeschlagene Farbstoffschicht passirt haben. Das Resultat ist folgendes:

Fuchsin: ein starker Absorptionsstreifen beginnt etwa bei $\lambda = 320\ \mu\mu$ und vernichtet das gesammte Ende des Spectrums.

Hoffmann'sches Violett: ein starker Absorptionsstreifen beginnt etwa bei $\lambda = 300\ \mu\mu$, und vernichtet das gesammte Ende des Spectrums.

Cyanin: von $\lambda = 500\ \mu\mu$ bis zum Ende des Spectrums keine bemerkbare Absorption.

Es sei bemerkt, dass spätere Untersuchungen[1]) dennoch eine schwache bei 340 $\mu\mu$ beginnende Absorption des Cyanins ergeben haben, die nur bei Anwendung dickerer Schichten zu beobachten ist.

Die Dispersion im Ultraviolett wird nach folgender, im Princip von Kayser und Runge[2]) angegebenen Methode gemessen. In den Strahlengang zwischen photographischer Platte und Gitter einer grossen Rowland'schen Gitteraufstellung bringt man ein auf einer planparallelen Quarzplatte niedergeschlagenes Farbstoff-Doppelprisma, die brechenden Kanten parallel dem Spalt. Ein Blendschirm sorgt dafür, dass nur das Doppelprisma ein Fenster für die vom Gitter kommenden Strahlen bildet. Alsdann lenkt jedes der beiden Prismen das durchgehende Strahlenbündel nach der entgegengesetzten Seite ab und es entstehen auf der photographischen Platte zwei Bilder jeder Spectrallinie (verwandt wurde das Eisenspectrum). Ihr dem Sinus des Ablenkungswinkels α proportionaler Abstand sei d'.

Nun berechnet man aus dem Abstand d des Doppelprismas von der photographischen Platte die Ablenkung δ, welche dem Ablenkungswinkel 1 sec entspricht. Ist d genügend gross, und die Ablenkung α durch die Prismen sehr klein, so ist

$$\sin \alpha = \frac{d'}{\delta} \text{ sec.}$$

1) R. W. Wood and C. E. Magnusson, The anomalous dispersion of cyanine. Proc. Phys. Soc. London **17**. p. 542—552 (1900). Phil. Mag. (6) **1**. p. 36—45 (1901). Bull. Univ. Wisconsin Nr. **41**. p. 248—296 (1900). — A. Pflüger, Die Absorption festen Cyanins im Ultraviolett. Drude's Ann. **8**. p. 230—232 (1902). — The anomalous dispersion of cyanine Phil. Mag. (6) **2**. p. 317—318 (1901).

2) H. Kayser und C. Runge, Die Dispersion der Luft. Wied. Ann. **50**. p. 293—315 (1893). Berl. Ber. (1893) p. 153—154.

Dann ist der Brechungsindex des Farbstoffes gegeben durch:

$$\nu = \frac{\beta + \frac{d'}{\delta}}{\beta},$$

wo β die Summe der sehr kleinen Winkel des Doppelprismas (in Secunden) ist.

Die Messungen erfordern grosse Expositionszeit. Sie sind infolgedessen durch Erschütterungen des Apparates sehr erschwert und darum fehlerhafter, als diejenigen im sichtbaren Spectrum. Ihre Resultate haben wir in den Tabellen 9 und 10 bereits angegeben.

242. Wir verwenden nunmehr die Ergebnisse am Cyanin zu einer Prüfung der mit den Ketteler'schen [157] übereinstimmenden Dispersionsformeln [223, 224] der Helmholtz'schen electromagnetischen Theorie:

$$\nu^2 - \varkappa^2 - 1 = \sum \frac{D\lambda^2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}. \tag{378a}$$

$$2\nu\varkappa = \sum \frac{Dg\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}. \tag{378b}$$

Diese unterscheiden sich von den bisher behandelten Ketteler'schen Formeln nur dadurch, dass im Zähler λ^2 statt λ_m^2, und 1 für ν_∞^2 gesetzt ist. Zur Berechnung wird das soeben beschriebene Verfahren angewandt, mit denjenigen Modificationen, die die veränderten Umstände erfordern.

Zunächst scheint die Sache einfacher zu sein, da wir hier ein einfaches Medium haben und darum den Einfluss eines Lösungsmittels nicht in Rechnung zu ziehen brauchen. In Wirklichkeit ist die Sache aber dieselbe. Die Rechnung zeigt nämlich, dass wir den Einfluss der entfernten ultrarothen und ultravioletten Absorptionen, den wir bei der Lösung vernachlässigt hatten, berücksichtigen müssen, wenn wir zu brauchbaren Resultaten kommen wollen, und dies führt zu derselben Formel, wie bisher.

Wir nehmen an, dass der Einfluss dieser Absorptionen auf die Dispersion dargestellt werden könne durch die Formel

$$-e\lambda^2 + a' + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \tag{378c}$$

in der wir zunächst zur Vereinfachung das Glied $\frac{c}{\lambda^4}$ weglassen. Wir wissen dann, dass $\frac{b}{\lambda^2}$ den Einfluss der ultravioletten, $-e\lambda^2$ den der ultrarothen Absorptionen enthält.

Auf diesen Ausdruck reduciren sich also diejenigen Glieder der Summe in (378a), die sich auf diese entfernten Absorptionsstreifen beziehen. Bringt

man ihn auf die linke Seite, schreibt $1 + a' = a$, und dividirt beiderseits in 378a durch λ^2, so bekommt man:

$$\left[\nu^2 - \varkappa^2 - a + e\lambda^2 - \frac{b}{\lambda^2}\right]\frac{1}{\lambda^2} = \sum \frac{D(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} = X = F(\lambda^2). \quad (379a)$$

In (378b) vernachlässigen wir den Einfluss der entfernten Absorptionen und schreiben, nach Division durch λ^2:

$$\frac{2\nu\varkappa}{\lambda^3} = \sum \frac{Dg}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} = Y = \Phi(\lambda^2). \quad (379b)$$

Jetzt beziehen sich die Summen nur noch auf den im sichtbaren Spectrum vorhandenen Absorptionsstreifen.

243. Unsere Aufgabe ist nun wieder ähnlich wie oben, nur dass wir in (379b) das stark variirende ν nicht constant setzen dürfen. Wir construiren also mit den beobachteten ν und $\varkappa$ die einen Berg darstellende Curve $Y = \frac{2\nu\varkappa}{\lambda^3}$, finden durch Zeichnung und Rechnung ihre Unterberge mit den Constanten D_1, g_1 λ_{m_1}, D_2, g_2, λ_{m_2} etc., und setzen diese Werthe in die rechte Seite von (379a) ein. Mit Hülfe dreier beobachteter und innerhalb des Absorptionsstreifens liegender Werthpaare der ν und $\varkappa$ werden dann wieder die Constanten a, e und b berechnet und somit sind alle Constanten beider Gleichungen [379] bekannt. Man berechnet nunmehr mit ihrer Hülfe die ν und $\varkappa$ für das gesammte Spectrum, also auch für den Bereich ausserhalb des Absorptionsstreifens, wo man zur Vereinfachung der Rechnung von vornherein $\varkappa = 0$ setzt und vergleicht die so gewonnene Dispersions- und Extinctionscurve mit der experimentell gefundenen.

Man kann die Sache etwas abkürzen, wenn man nicht die ν und $\varkappa$ berechnet, sondern die Curven

(rechte Seite von 379a) $$\sum \frac{D(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} = X_1 = F_1(\lambda^2), \quad (380a)$$

(linke Seite von 379a) $$\left(\nu^2 - \varkappa^2 - a + e\lambda^2 - \frac{b}{\lambda^2}\right)\frac{1}{\lambda^2} = X_2 = F_2(\lambda^2), \quad (380b)$$

(letztere mit den gemessenen ν und $\varkappa$) berechnet und zeichnet. X_1 wollen wir die „abgeleitete" Curve nennen, da wir sie aus (379b) abgeleitet haben. X_2 möge die „berechnete" Curve heissen. Wenn die Theorie mit der Erfahrung übereinstimmt, muss Curve X_1 identisch mit X_2 sein.

244. Indem wir diese Berechnungen durchführen, gelangen wir zu sehr merkwürdigen Resultaten, die im hohen Grade geeignet sind, das Vertrauen zu der benutzten Rechenmethode zu stärken.

Es gelingt zunächst, die Curve Y in 7 Unterberge zu zerfällen (vgl. Fig. 30). Die Summe der Ordinaten dieser 7 Berge (in der Fig. 30 gestrichelt)

stimmt sehr gut mit der experimentell gefundenen (ausgezogenen) überein, bis auf den Fuss des Berges, wo die Abweichungen gross sind.

Die Berechnung der Constanten a, b, und e bereitet dann einige Schwierigkeiten. Es zeigt sich, dass die nur einige Einheiten der zweiten Decimale betragende Genauigkeit der Messungen im Allgemeinen zu einer solchen Be-

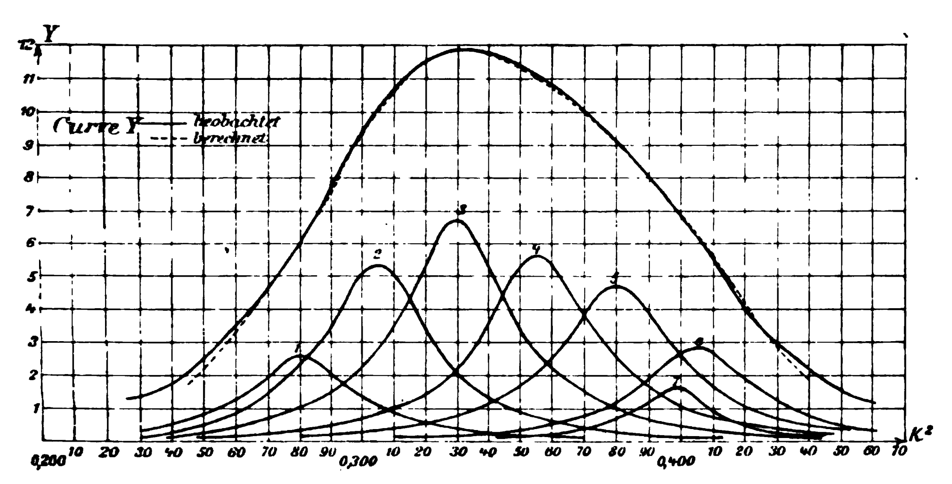


Fig. 30.

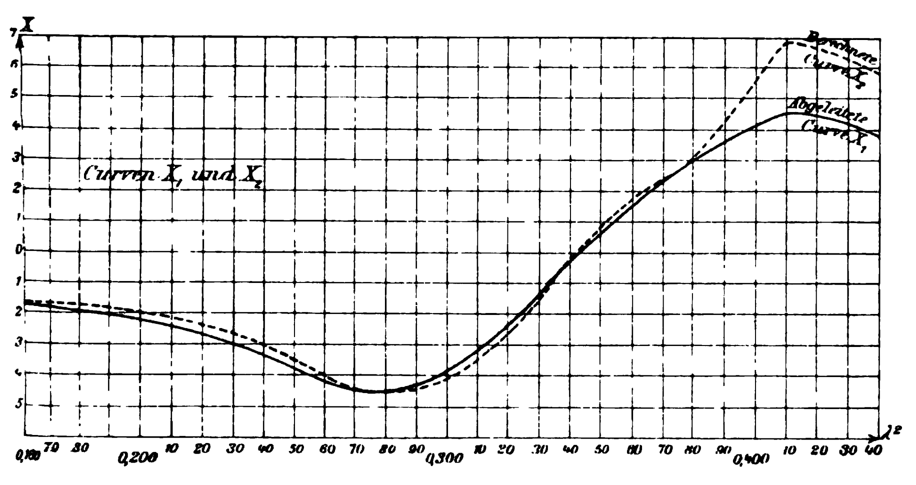


Fig. 31.

rechnung nicht ausreicht. Man ist, um nur positive Werthe der Constanten a, b, und e (solche verlangt die Theorie) zu erhalten, aufs Probiren angewiesen. Schliesslich gelingt es, drei Punkte der Curve aufzufinden, die diesen Bedingungen genügen und die Rechnung zu Ende zu führen, d. h. die Curven X_1 und X_2 zu construiren (Fig. 31).

245. Das Resultat ist nun folgendes: Vergegenwärtigen wir uns zunächst, dass die Absorption nur von 710 bis 480 $\mu\mu$ ($\lambda^2 = 0.505$ bis 0.230) experimentell

bestimmt ist, dass also die Constanten nur aus Beobachtungen in diesem Gebiete berechnet sind.

Nun sehen wir, dass die „berechnete“ Curve X_2 sich innerhalb des Gebietes 0,400 bis 0,616 μ ($\lambda^2 = 0.160$ bis 0.380) der „abgeleiteten“ X_1 mit genügender Genauigkeit anschmiegt. Für dieses Gebiet stimmen also Theorie und Erfahrung überein, wobei wir zu Gunsten der Theorie wohl beachten müssen, dass das ganze ausserhalb des Absorptionsstreifens liegende Gebiet 0,400 bis 0,480 μ gewissermaassen durch Extrapolation berechnet worden ist.

Unterhalb 0,400 μ im Ultraviolett sind dagegen die (in der Figur nicht gezeichneten) Abweichungen verhältnissmässig gross. Sie besagen, dass die Theorie erheblich grössere Brechungsindices verlangt, als beobachtet wurden. Z. B. berechnet sich für 0.300 μ der Werth $\nu = 1,98$, statt des beobachteten 1,71. Indessen kann man diesem Umstande keine grosse Bedeutung beimessen. Denn es ist nicht undenkbar, dass der Einfluss der entfernten ultravioletten Absorptionen schon hier so stark ist, dass die Constanten a, b, e in diesem Gebiete nicht mehr angewandt werden dürfen. Ferner lassen die Absorptionsmessungen im Ultraviolett durchaus die Möglichkeit offen, dass in diesem Bereich ein schwacher, verwaschener Absorptionsstreifen existirt, der auf der photographischen Platte nicht sichtbar wird und der natürlich noch erheblich grösseren Einfluss ausüben würde, als die angenommenen, sehr entfernten ultravioletten Streifen.

Dieser von der Theorie vorausgesagte Streifen ist, wie wir oben erwähnt haben, später thatsächlich experimentell aufgefunden worden. Unter diesen Umständen ist die einfache dreiconstantige Formel [378c] unzureichend. Probiren wir es nun mit derselben Formel unter Hinzufügung des Gliedes $\frac{c}{\lambda^4}$ und berechnen wie oben die vier Constanten aus vier Punkten der Curve (entnommen dem äussersten Ultraviolett, und dem sichtbaren Spectrum), so wird c negativ. Dies bedeutet, dass auch die vierconstantige Formel nicht genügt, dass vielmehr in Formel [379a] ein zweites Summenglied eingefügt werden muss, ein Verfahren, das ohne genaue Kenntniss des ultravioletten Streifens sehr complicirt ausfallen würde. Wir begnügen uns daher mit den bisherigen Resultaten.

246. Von grösster Wichtigkeit ist aber, dass die Curve X_2 im Roth oberhalb 0,616 μ, also noch innerhalb des Absorptionsstreifens, absolut nicht mit X_1 übereinstimmt. Die Abweichung sagt aus, dass die Theorie in diesem Gebiete kleinere Brechungsindices, oder grössere Extinctionsindices, oder beides zusammen verlangt. Wir werden sogleich sehen, wie sich dies anscheinend ungünstige Resultat in eine glänzende Bestätigung der Theorie umkehrt.

Pflüger schliesst nämlich die besprochene Abhandlung mit der Bemerkung, dass die Theorie zwar für das Gebiet 0.400—0.616 μ mit der Erfahrung übereinstimme, dass aber die Differenz im Roth noch erklärt werden müsse. Nun zweifle er in keiner Weise an der Richtigkeit der experimentell

bestimmten Brechungsindices. Wohl aber könne bei den Schwierigkeiten der Messung eine Fehlerquelle der Absorptionsmessungen im Roth unentdeckt geblieben sein, derart, dass die $\varkappa$ zu klein ausgefallen seien.

Dies ist nun in der That der Fall. In einer weiteren Abhandlung werden nämlich die ν und $\varkappa$ des Cyanins noch einmal, diesmal aus den Constanten der Metallreflexion bestimmt (vgl. § 287), mit der Absicht, die Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion einer Prüfung zu unterziehen. Es stellt sich dabei das merkwürdige Resultat heraus, dass zwar sämmtliche ν, und die $\varkappa$ unterhalb $0.570\,\mu$ mit den direct bestimmten gut übereinstimmen, dass aber die $\varkappa$ oberhalb $0.570\,\mu$ grösser sind (vgl. Tab. 14).

Tabelle 14.

Brechungs- und Extinctionsindices des festen Cyanins (refl. bedeutet: mittelst der Cauchy'schen Formeln bestimmt; dir. bedeutet: direct bestimmt).

	$\lambda = 635\,\mu\mu$	$\lambda = 620\,\mu\mu$	$\lambda = 570\,\mu\mu$	$\lambda = 565\,\mu\mu$	$\lambda = 556\,\mu\mu$
$\nu_{\text{refl.}}$	2.10	1.93	1.46	1.40	1.31
$\nu_{\text{dir.}}$	2.11*	1.94	1.46	1.39	1.31
$\varkappa_{\text{refl.}}$	0.53	0.67	0.75	0.735	0.66
$\varkappa_{\text{dir.}}$	0.38*	0.54	0.75	0.732	0.67

Damit ist der Beweis geliefert, dass die Cauchy'schen Formeln bis ca. 0,570 μ vortrefflich zur Berechnung von ν und $\varkappa$ geeignet sind. Nun liefern diese Formeln die ν und $\varkappa$ immer verknüpft mit einander. Wenn also im Roth nur die ν, nicht aber die $\varkappa$ mit den direct bestimmten übereinstimmen, dann darf man mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Cauchy'schen Formeln auch oberhalb 0,570 μ gelten, dass also auch die nach ihnen bestimmten $\varkappa$ die richtigen sind und bei den photometrischen directen Bestimmungen der $\varkappa$ im Roth eine Fehlerquelle einwirkte.

Zur Gewissheit wird diese Annahme sich steigern, wenn es gelingt, mit Hülfe der neuen $\varkappa$ die Curven X_1 und X_2 auch im Roth zur Uebereinstimmung zu bringen. Und das ist nun wirklich der Fall, wenn man sämmtliche Rechnungen noch einmal durchführt.

Die neue Curve Y, die mit der alten bis auf das Roth identisch ist, lässt sich darstellen durch Hinzunahme zweier neuer und Weglassung eines der alten Berge. So erhält man acht Unterberge mit den Constanten der Tabelle 15.

Ferner wird

$$a = 1{,}972; \quad b = 0{,}198; \quad c = 0{,}142.$$

Nunmehr stimmen die Curven X_1 und X_2 in der That befriedigend überein (vgl. Fig. 32). Nur im äussersten Roth findet sich eine kleine, im Ultraviolett dieselbe Abweichung wie früher. Erstere lässt sich wieder durch ungenügend berücksichtigte Absorption im Ultraroth erklären, die später thatsächlich von Coblentz (vgl. § 300) aufgefunden worden ist.

Berechnet man nunmehr die ν und $\varkappa$, so ergiebt sich ebenfalls vortreffliche Uebereinstimmung (vgl. Tabelle 16).

Tabelle 15.

Die Constanten der Curve Y.

Berg	λ_m^2	g	D
1	0.2807	0.0377	0.0265
2	0.3046	0.0363	0.0588
3	0.3306	0.0348	0.0772
4	0.3566	0.0333	0.0677
5	0.3977	0.0194	0.0128
6	0.4102	0.0221	0.0180
7	0.3800	0.0303	0.0691
8	0.4100	0.0288	0.0405

Tabelle 16.

Die optischen Constanten des festen Cyanins (beob(achtet) und (ber(echnet)).

λ =	671	656	645	635	620	589	570
$\nu_{beob.}$	2.13	2.19	2.23	2.10	1.94	1.71	1.46
$\nu_{ber.}$	2.08	2.19	2.23	2.10	1.94	1.67	1.48
$\varkappa_{beob.}$	—	—	—	0.53	0.67	0.69	0.75
$\varkappa_{ber.}$	0.13	0.27	0.43	0.53	0.67	0.70	0.74

λ =	565	535	520	505	486	440	400
$\nu_{beob.}$	1.39	1.20	1.19	1.28	1.40	1.59	1.69
$\nu_{ber.}$	1.43	1.20	1.19	1.28	1.39	1.58	1.69
$\varkappa_{beob.}$	0.73	0.46	0.26	0.15	0.06	0.00	0.00
$\varkappa_{ber.}$	0.72	0.46	0.27	0.15	0.06	0.06	0.00

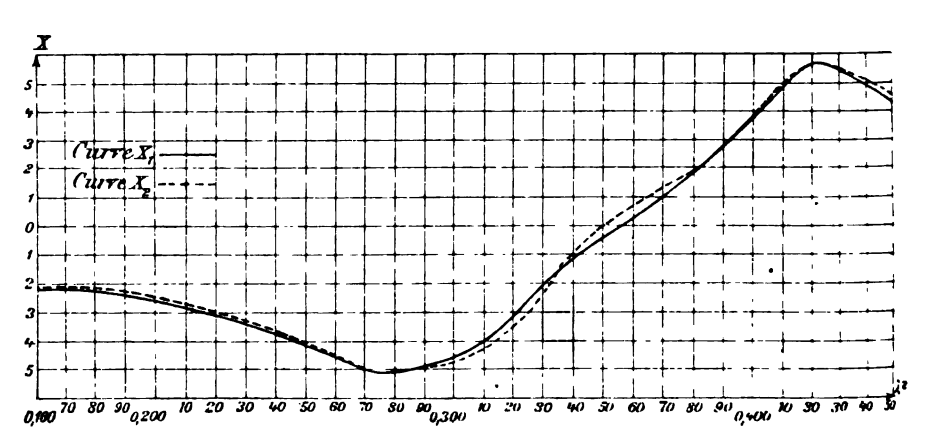


Fig. 32.

Es hat sich also erstens gezeigt, dass die Theorie die Existenz von Beobachtungsfehlern voraussagt, die das Experiment als vorhanden erweist; es zeigt sich zweitens, dass die Curve X nicht allein in denjenigen Gebieten, für die sie abgeleitet war, sondern auch in dem gleichsam durch Extrapolation gewonnenen Gebiet des sichtbaren Spectrums den Thatsachen entspricht. Der erstere Umstand spricht sehr für die Anwendbarkeit der benutzten Rechenmethode und es ergiebt sich der Schluss, dass die Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformeln, angewandt auf Medien, bei denen die optischen Constanten innerhalb eines sehr kleinen Strahlengebietes ausserordentlich stark variiren, der Erfahrung genügen.

Selbstverständlich darf die Bedeutung dieses Ergebnisses nicht überschätzt werden. Insbesondere darf man nicht behaupten, dass Ketteler's oder Helmholtz's Grundanschauungen damit als richtig erwiesen seien. Man darf vielmehr nur sagen, dass Formeln vom Bau der Ketteler-Helmholtz'schen als hinreichend richtig zu bezeichnen sind. Für einen Vergleich verschiedener Theorieen sind die Messungen schwerlich genau genug. Dieser Vergleich und eine exactere Berechnung der Constanten wird sich erst dann ermöglichen lassen, wenn es gelingt, die ν und $\varkappa$ auf mehrere Decimalen genau zu bestimmen. Ehe diese Aufgabe sich lösen lässt, erscheint uns derjenige Weg aussichtsreicher, der in neuester Zeit von Planck (vgl. § 186) eingeschlagen worden ist.

2. Experimentelle Prüfung der vereinfachten Dispersionsformeln im Durchsichtigkeitsgebiet.[1]

247. Die Prüfung der Dispersionsformeln im „durchsichtigen" Theile des Spectrums hat gleichen Schritt gehalten sowohl mit der Vervollkommnung der Methoden zur Messung der Brechungsindices, wie insbesondere mit der Erschliessung des Ultraviolett und des Ultraroth.

Bis etwa 1870 behauptete ziemlich unumstritten die Cauchy'sche Theorie oder wenigstens die Cauchy'sche Dispersionsformel das Feld. Denn bis zu den Arbeiten von Mascart im Jahre 1864 war es nur gelungen, die Dispersion im sichtbaren Theile des Spectrums messend zu verfolgen[2]. Die Arbeiten von Cauchy selbst, von Baden-Powell, Rudberg, Radicke u. a. schienen zu zeigen, dass die Cauchy'sche Formel mit nur zwei Gliedern die Dispersion in diesem Bereiche mit ziemlicher Genauigkeit darstelle.

---

1) Herrn Prof. Dr. F. F. Martens in Berlin ist der Verfasser für freundliche Rathschläge bei der Ausarbeitung dieses Abschnittes zu Dank verpflichtet.

2) Wenn wir von den in Bd. I. p. 737 beschriebenen, ziemlich ungenauen Messungen Esselbach's vom Jahre 1856 absehen. — E. Esselbach, Eine Wellenlängenmessung im Spectrum jenseits des Violetts. Pogg. Ann. 98. p. 513—546 (1856).

Auch die Redtenbacher'sche Formel wurde geprüft, stand aber an Erfolg hinter der Cauchy'schen zurück. Es hat wenig Zweck, auf diese nur historisch interessanten Arbeiten näher einzugehen. Wir begnügen uns daher mit einer Uebersicht über die Litteratur.

A. Cauchy, Memoire sur la dispersion de la lumière. Prague 1835.

E. B. Christoffel, Ueber die Dispersion des Lichtes. Pogg. Ann. **117**. p. 27—45 (1862). **124**. p. 53—60 (1865).

L. Ditscheiner, Die Brechungsquotienten einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd. Wien. Ber. **49**. p. 326 (1864).

A. Forti, Valori dell' indice di refrazioni di alcune sostanze transparenti in funzione della lunghezza delle ondulazioni nel vuoto di un raggio qualunque dello spettro solare. N. Cim. **6**. p. 411 (1857).

C. Montigny, Sur le pouvoir dispersif de l'air. Bull. de Brux. **24**. p. 523—536 (1867).

J. Müller, Wellenlänge und Brechungsexponent der äussersten dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums. Pogg. Ann. **105**. p. 547—550 (1858).

Baden-Powell, Observations for determining the refractive indices etc. Ashmol. Soc. Proc. **12**. p. 2—3 (1836); Ashmol. Soc. Trans. **I**. p. 835—1837. **1**. (1838) Nr. 5. Nr. 8. **II**, 1838—1852. Report on the present state of our knowledge of refractive indices etc. Rep. Brit. Ass. p. 1—12 (1839). Pogg. Ann. **69**. p. 110—115 (1846). On the theoretical computation of refractive indices. Rep. Brit. Ass. p. 24—25 (1841). On the anomalies in the dispersion of light. Rep. Brit. Ass. p. 37—38 (1847). On some recent discoveries relative to the theory of the dispersion of light. Rep. Brit. Ass. p. 8—9 (1849). On the refractive indices of several substances. Rep. Brit. Ass. p. 14—15 (1850). Comparison of some recently determined refractive indices with theory. Proc. Roy. Soc. **10**. p. 199—204 (1859). Vergl. auch die Litteraturangabe in § 115.

G. Radicke, Berechnung und Interpolation der Brechungsverhältnisse nach Cauchy's Dispersionstheorie und deren Anwendung auf doppeltbrechende Krystalle. Pogg. Ann. **45**. p. 246—262, 540—557 (1838).

F. Rudberg, Ueber die Dispersion des Lichtes. Pogg. Ann. **9**. p. 483—488 (1827). Ann. chim. et phys. **36**. p. 439—444 (1827). Phil. Mag. **2**. p. 401—405 (1827). — Untersuchungen über die Brechung des farbigen Lichtes in Bergkrystall und Kalkspath. Pogg. Ann. **14**. p. 45—57 (1828). — Untersuchung über die Brechung des Lichts im Arragonit und farblosen Topase. Pogg. Ann. **17**. p. 1—28 (1829).

W. Schmidt, Die Brechung des Lichtes in Gläsern. Leipzig 1874.

E. Verdet, Note sur les formules de dispersion. Ann. de chim. et de phys. (3) 69. p. 415 (1863). **56**. p. 630. **57**. p. 670 (1863).

V. S. M. van der Willigen, Zahlreiche Arbeiten über Flintglas, Wasser, Quarz, Kalkspath, Benzin, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelkohlenstoff und verschiedene Lösungen. Arch. du musée Teyler. **1—3**. (1867—1869).

A. Wüllner, Ueber die Beziehung zwischen Brechungsexponenten des Lichtes und Körperdichte. Pogg. Ann. **133**. p. 1—52 (1868).

248. Im Jahre 1863 wendet Mascart[1]) sich der Aufgabe zu, die Wellenlänge Fraunhoferscher Linien im Ultraviolett zu messen. Er gelangt bis zur Wellenlänge 317,75 $\mu\mu$ und benutzt seine Werthe, um die Dispersion des Quarzes und Kalkspaths in diesem und im sichtbaren Gebiet zu bestimmen und mit den damals bekannten Formeln zu vergleichen. Die Genauigkeit dieser Wellenlängen-Messungen ist zwar nicht sehr gross, sie genügt aber doch, um zu zeigen, dass die Cauchy'sche Formel mit 3 Constanten und die

1) M. E. Mascart, Recherches sur le spectre solaire ultraviolet. Ann. éc. norm. **1**. p. 219—262 (1864). Note sur les formules de dispersion ebd. p. 263—267.

Christoffel'sche Formel (39) sich den Beobachtungen befriedigend anpassen, während die Redtenbacher'sche Formel (36) sehr viel weniger gut stimmt. Im Anschluss an die Briot'sche Arbeit versucht Mascart ferner, ob die Hinzufügung eines Gliedes $e\lambda^2$ zur Cauchy'schen dreiconstantigen Formel, d. h. also die Formel

$$\nu = e\lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$

den Beobachtungen noch besser entspreche. Der Unterschied ist indessen so gering, dass er sich der Briot'schen Ansicht anschliesst, dies Glied sei nicht von Bedeutung und damit der Einfluss der ponderablen Molecüle verschwindend klein.

249. In einer sehr gründlichen Arbeit nimmt Ketteler[1]) das Thema wieder auf. Er benutzt die oben genannten Messungen von Mascart, zu denen noch eine Beobachtungsreihe an einem Flintglas kommt, ferner Messungen von van der Willigen[2]) an Wasser und an einem Flintglas und von Verdet[3]) am Schwefelkohlenstoff. Das Resultat ist folgendes.

Die Cauchy'sche Formel mit zwei Gliedern oder die mit dieser nahezu übereinstimmende Christoffel'sche Formel stimmen ganz gut. Die Redtenbacher'sche ist unbrauchbar. Versucht man nun, die Cauchy'sche Formel durch Hinzunahme eines dritten und vierten Gliedes zu verbessern, so ergiebt sich kein nennenswerther Unterschied.

Ganz anders wird die Sache, wenn man zu der Cauchy'schen Reihe (9) eine Reihe von der Form

$$\frac{1}{\nu'^2} = A' + El^2 + Fl^4 + Gl^6 + \ldots.$$

hinzufügt, in der, wie wir wissen, die ersten beiden Glieder nach der O'Brien-Neumann'schen Auffassung vom Einfluss der ponderablen Molecüle herrühren. Es zeigt sich, dass für sämmtliche Substanzen vorzügliche Uebereinstimmung zu erzielen ist, wenn man von der Cauchy'schen Reihe nur die ersten drei, und von der anderen Reihe nur die ersten zwei Glieder nimmt, also die Formel unter Zusammenziehung der constanten Glieder schreibt:

$$\frac{1}{\nu^2} = El^2 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4}. \tag{381}$$

1) E. Ketteler, Ueber den Einfluss der ponderablen Molecüle auf die Dispersion des Lichtes und über die Bedeutung der Constanten der Dispersionsformeln. Pogg. Ann. **140**. p. 1—52. 177—218 (1870).

2) V. S. M. van der Willigen, Brechungscoefficienten des destillirten Wassers. Pogg. Ann. **122**. p. 191 (1864). Ann. chim. et phys. (4) **3**. p. 493 (1864). — Sur l'influence de la température sur les indices de réfraction du prisme Merz Nr. II. Archives du musée Teyler. I. p. 225—231 (1868).

3) E. Verdet, Note sur les formules de dispersion. Ann. chim. et phys. (3) **59**. p. 415 480 (1863). **56**. p. 630. **57**. p. 670 (1863).

Die Uebereinstimmung ist viel besser, als für die Cauchy'sche Formel. Die Hinzunahme eines Gliedes Fl^4 erweist sich nicht als nöthig. Ferner ist die Convergenz dieser Reihe besser als die der Cauchy'schen. Die Constanten B und C sind meist positiv.

Schliesslich giebt Ketteler dieser Gleichung die Form:[1]

$$\frac{1}{\nu^2} = El^2 + A + \frac{B}{l^2}\left(1 + \frac{C'}{l^2}\right) =$$

$$= El^2 + A + \frac{B}{l^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{C'}{l^2}}$$

$$= El^2 + A + \frac{B}{l^2 - C'} . \tag{382}$$

Die ersten beiden Glieder rechts glaubt er dann ähnlich zusammenfassen zu dürfen und erhält somit schliesslich die Form:

$$\frac{1}{\nu^2} = \frac{A''}{E' - l^2} + \frac{B}{l^2 - C'} . \tag{383}$$

Mit dieser grundlegenden Arbeit Ketteler's ist der Beweis geliefert, dass die von uns die „Neumann-Ketteler'sche" genannte Formel (381) der Cauchy'schen überlegen ist. Ketteler zeigt nun weiter dass diese Formel sich durch Vereinigung beider Briot'scher Annahmen auch theoretisch ableiten lasse (vgl. § 122) und dass somit ein Einfluss der ponderablen Molecüle, den Briot leugnete, dennoch anzunehmen sei.

Von grossem Interesse ist weiter das Verhalten der Constanten E. Diese Constante hat beim Wasser einen sehr grossen, beim Schwefelkohlenstoff aber einen so kleinen Werth, dass sie hier gleich Null gesetzt werden kann. Im Sinne der älteren Theorie würde dies bedeuten, dass beim Wasser der Einfluss der ponderablen Molecüle ein sehr grosser, beim Schwefelkohlenstoff ein verschwindend kleiner sei.

250. Kurz nach dem Erscheinen dieser Ketteler'schen Arbeit erfolgt die Entdeckung der anomalen Dispersion und damit die Aufstellung der neuen Dispersionstheorie von Sellmeier, Helmholtz, Lommel, und Ketteler. Wie wir gesehen haben, führen diese mechanischen Theorieen ebenso wie die späteren electromagnetischen für den durchsichtigen Theil des Spectrums sämmtlich zu der Sellmeier'schen Dispersionsformel (§ 142)

$$\nu^2 = 1 + \sum \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

oder doch zu einer ihr so ähnlichen, dass geringe, principiell unwichtige Modificationen genügen, um sie in die Sellmeier'sche Form überzuführen.

---

1) Mit anderen Vorzeichen für das B- und C-glied. B und C sind dann negativ.

Wir haben ferner gesehen, dass die Sellmeier'sche Formel durch Reihenentwickelung auf die Form

$$\nu^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \ldots - e\lambda^2 - f\lambda^4 - \ldots$$

gebracht werden kann, die sich wiederum in die Ketteler-Neumann'sche Form überführen lässt.

Daraus folgt, dass die Ketteler-Neumann'sche Formel vom Standpunkt der modernen, die Absorption berücksichtigenden Theorieen nur als eine Interpolationsformel aufzufassen ist, deren man sich zur Erleichterung der Rechnung allenfalls bedienen darf. Strenge Schlüsse aber darf man nur dann ziehen, wenn man die Sellmeier'sche Formel selbst anwendet, wobei man so viele Glieder der Summe berücksichtigt, als der Körper Absorptionsstreifen besitzt.

Wir wollen uns ferner ins Gedächtniss zurückrufen, dass in der Reihenentwickelung der Sellmeier'schen Formel die Glieder

$$-e\lambda^2 - f\lambda^4$$

den Einfluss der vom betrachteten Gebiet nach dem Ultraroth liegenden Streifen darstellen, die Glieder

$$\frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$

den Einfluss der im Ultraviolett liegenden Streifen. Je nach der Nähe dieser Streifen überwiegt ihr Einfluss und damit die Zahl der Glieder, die wir berücksichtigen müssen. Liegen ultrarothe Streifen in unmittelbarer Nähe, so müssen je nach Umständen ein oder zwei Glieder der nach positiven Potenzen fortschreitenden Reihe aufgenommen werden. Liegen sie weit entfernt oder sind sie sehr schwach oder ist beides der Fall, so genügen die nach negativen Potenzen fortschreitenden Glieder, d. h. die Cauchy'sche Reihe reicht aus.

Die Erkenntniss dieses Umstandes ist aber merkwürdigerweise erst sehr spät durchgedrungen. Bis in die neueste Zeit reicht das Betreben, die Cauchysche und andere Formeln zu „prüfen", was vom Standpunkte der modernen Theorieen augenscheinlich ein ganz zweckloses Beginnen ist. Z. B. hat Carvallo[1]) bei seinen vortrefflichen Messungen und Berechnungen von Dispersionscurven sich nicht entschliessen können, diese älteren Formeln uubedingt in die zweite Linie zu verweisen. Seine Arbeiten haben immer in erster Linie die Ketteler-Neumann'sche Formel [381], erweitert durch ein Glied Fl^4, zum Gegenstand, trotzdem diese vom Standpunkt der modernen Theorie keine andere als empirische Bedeutung hat und das Glied Fl^4 von den älteren Theorieen überhaupt nicht geliefert wird.

1) Characteristisch für Carvallo's Auffassungsweise ist sein, übrigens vorzüglich und klar geschriebener Bericht in den Rapports Congr. intern. d. Phys. Paris 1900. II. p. 175—199. Er stellt darin die älteren vor-Sellmeier'schen Theorieen gegenüber den stiefmütterlich behandelten modernen etwas sehr in den Vordergrund. Der Bericht ist im übrigen bei der geistreichen Behandlung des Themas sehr lesenswerth.

Viel mag zu dieser Ablehnung die nicht einwurfsfreie moleculartheoretische Begründung der modernen Theorieen beigetragen haben, trotzdem es um die älteren Theorieen keineswegs besser damit bestellt ist. Auch sind wir weit entfernt, mit dieser Bemerkung die verdienstvolle Arbeit solcher Forscher wie z. B. Hartmann zu critisiren, die die ausdrückliche Absicht bekunden, ohne jede theoretische Voreingenommenheit diejenige Form der „Dispersionsformel" ausfindig zu machen, die sich den Beobachtungen am besten anschliesst. Solange indessen solche Formen nicht theoretisch begründet werden, können sie nur den Werth einer für die practische Optik brauchbaren empirischen Formel beanspruchen, durch die der Zweck unserer Arbeit, die Erkenntniss der grossen Zusammenhänge, nicht oder nur wenig gefördert wird.

Zudem sind die Arbeiten der letzteren Art bereits in Band I, Kap. III ausführlich besprochen worden. Wir werden uns daher im Folgenden nur auf die Wiedergabe der Carvallo'schen Präcisionsmessungen und derjenigen Arbeiten einlassen, die als unmittelbaren Zweck die Prüfung der Sellmeier'schen Dispersionsformel oder einer ihrer erlaubten Abänderungen haben.

251. Eine Anzahl dieser Formen stellen wir in der nachfolgenden Uebersicht zusammen und werden in Zukunft im Allgemeinen die Formeln nach der Nummer dieses Verzeichnisses citiren.

Verschiedene Formen der Sellmeier'schen Dispersionsformel.

1. Strenge Form

$$\text{I.}\quad \nu^2 = 1 + \sum \frac{D_m \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}. \tag{384}$$

So viele Absorptionsstreifen, so viele Summenglieder. Setzt man $1 + \Sigma D_m = \nu_\infty^2 =$ Dielectricitätsconstante ε; $D_m \lambda_m^2 = M_m$, so lässt [384] sich schreiben

$$\text{II.}\quad \nu^2 = \nu_\infty^2 + \sum \frac{M_m}{\lambda^2 - \lambda_m^2}. \tag{385}$$

2. Wenn der Körper nur einen Streifen im Ultraviolett besitzt, oder wenn man nur die Dispersion in einem kleinen Theile des Spectrums, weit entfernt von ultrarothen Streifen darstellen will, nimmt man nur ein Glied der Summe:

$$\text{III.}\quad \nu^2 = 1 + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} = 1 + \frac{D_v}{1 - \frac{\lambda_v^2}{\lambda^2}}, \quad \text{(manchmal Lommel'sche Formel genannt)} \tag{386}$$

wo

$$\lambda_v < \lambda.$$

Hier kann man den Einfluss der entfernten Streifen ausdrücken durch ein constantes Glied a statt 1.

Hieraus folgt durch Reihenentwickelung

$$\text{IV.}\quad \nu^2 = 1 + D_v \left(1 + \frac{\lambda_v^2}{\lambda^2} + \frac{\lambda_v^4}{\lambda^4} + \cdots\right) =$$

(Cauchy'sche Formel) (387)

$$= a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \cdots.$$

Nimmt man darin nur zwei Glieder, so ist

$$a = 1 + D_v = \nu_\infty^2 = \varepsilon;\quad \lambda_v^2 = \frac{b}{a-1}. \tag{388}$$

Bei drei Gliedern ist

$$\lambda_v^2 = \frac{c}{b} = \frac{d}{c}\ \text{etc.}$$

3. **Wenn** der Körper mehrere Streifen im Ultraviolett, keinen im Ultraroth besitzt, so kann man verschiedene Formen wählen. Bei zwei Streifen z. B.

$$\text{V.}\quad \nu^2 = 1 + \frac{D_{v_1}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{v_1}^2} + \frac{D_{v_2}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{v_2}^2} = \nu_\infty^2 + \frac{M_{v_1}}{\lambda^2 - \lambda_{v_1}^2} + \frac{M_{v_2}}{\lambda^2 - \lambda_{v_2}^2}, \tag{389}$$

oder wenn man das Glied für den entfernten Streifen entwickelt, und mit zwei Gliedern abbricht:

$$\text{VI.}\quad \nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{M_{v_1}}{\lambda^2 - \lambda_{v_1}^2} + \frac{b}{\lambda^2}, \tag{390}$$

oder wenn man den Einfluss des entfernteren Streifens als constant betrachtet, λ_{v_2} gegen λ vernachlässigt:

$$\text{VII.}\quad \nu^2 = a + \frac{D_{v_1}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{v_1}^2}; \tag{391}$$

wo $a = 1 + D_{v_2}$; $\varepsilon = \nu_\infty^2 = a + D_{v_1}$.

4. Wenn der Körper nur einen Streifen im Ultraroth besitzt, oder wenn man nur die Dispersion in einem kleinen Theile des Spectrums, weit entfernt von ultravioletten Streifen darstellen will, nimmt man nur ein Glied der Summe:

$$\text{VIII.}\quad \nu^2 = 1 + \frac{D_r\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_r^2} = 1 - \frac{D_r\lambda^2}{\lambda_r^2 - \lambda^2}; \tag{392}$$

wo $\lambda_r > \lambda$.

Hieraus folgt durch Reihenentwickelung, und Abbruch mit dem zweiten Glied

$$\text{IX.}\quad \nu^2 = 1 - e\lambda^2; \tag{393}$$

(z. B. anwendbar bei Natriumdampf auf der violetten Seite der D-linie).

Weitere Streifen kann man durch eine Constante darstellen und bekommt so die Formel von F. Neumann, O'Brien, Briot, „calorische“ Formel von Ketteler:

$$\text{X.}\quad \nu^2 = a - e\lambda^2. \tag{394}$$

5. Wenn man einen grossen Bereich zwischen zwei Streifen darstellen will, genügt vielfach die Formel mit zwei Summengliedern:

$$\text{XI.}\quad \nu^2 = 1 + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} + \frac{D_r \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_r^2} = \nu_\infty^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^2 - \lambda^2}, \tag{395}$$

wo $\varepsilon = \nu_\infty^2 = 1 + D_v + D_r$.

Vollständiger wird (XI), wenn man den Einfluss entfernterer Streifen durch eine Constante berücksichtigt:

$$\text{XII.}\quad \nu^2 = a + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} + \frac{D_r \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_r^2} = \nu_\infty^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^2 - \lambda^2}, \tag{396}$$

wo $\varepsilon = \nu_\infty^2 = a + D_v + D_r$.

Es kann vorkommen, dass diese Formeln genügen, trotzdem der Körper in Wirklichkeit mehr als zwei Streifen hat. λ_v und λ_r stellen dann keine wirklichen Streifen dar, sondern fingirte Streifen von demselben Einfluss wie die wirklichen.

Abkürzungsformeln von (396):

$$\text{XIII.}\quad \nu^2 = a + \frac{M_v^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - e\lambda^2, \tag{397}$$

(sog. Ketteler'sche Formel; das ultrarothe Glied ist entwickelt, mit dem zweiten Glied abgebrochen).

Hier ist:

$$a = \nu_\infty^2 - D_r;\quad e = \frac{D_r}{\lambda_r^2};\quad \lambda_r^2 = \frac{\varepsilon - a}{e}.$$

Bei Hinzunahme des dritten Gliedes der Reihe $-f\lambda^4$ folgt:

$$\lambda_r^2 = \frac{e}{f}.$$

$$\text{XIV.}\quad \nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} - \frac{M_r}{\lambda_r^2 - \lambda^2}, \tag{398}$$

(hier ist das ultraviolette Glied entwickelt).

$$\text{XV.}\quad \nu^2 = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} - e\lambda^2; \tag{399}$$

(der Ketteler-Neumann'schen gleichwerthige Formel; beide Glieder entwickelt).

Hier ist:

$$a = \nu_\infty^2 - D_r;\quad e = \frac{D_r}{\lambda_r^2};\quad \lambda_v^2 = \frac{c}{b};\quad \lambda_r^2 = \frac{\varepsilon - a}{e}. \tag{399a}$$

Bei Hinzunahme eines Gliedes $-f\lambda^4$ folgt

$$\lambda_r^2 = \frac{e}{f}.$$

Der Vollständigkeit halber sei die Neumann-Ketteler'sche Formel angeschrieben:

$$\text{XVI.}\quad \frac{1}{\nu^2} = El^2 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4}. \tag{400}$$

6. Wenn keine der Formeln unter 5 genügt, nimmt man nach Bedarf weitere Summenglieder hinzu und kann entferntere Streifen durch ein constantes Glied, oder durch Glieder $-e\lambda^2$ und $\frac{b}{\lambda^2}$ ausdrücken; z. B.:

Zwei violette Streifen, ein ultrarother durch vollständige Glieder, andere ultrarothe durch Reihenentwickelung ausgedrückt:

$$\text{XVII.}\quad \nu^2 = a + \frac{M_{v_1}}{\lambda^2 - \lambda^2_{v_1}} + \frac{M_{v_2}}{\lambda^2 - \lambda^2_{v_2}} - \frac{M_{r_1}}{\lambda^2_{r_1} - \lambda^2} - e\,\lambda^2, \tag{401}$$

wo

$$\lambda^2_{r_2} = \frac{\varepsilon - a}{e};$$

oder

$$\text{XVIII.}\quad \nu^2 = a' + \frac{D_{v_1}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda^2_{v_1}} + \frac{D_{v_2}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda^2_{v_2}} - \frac{D_{r_1}\lambda^2}{\lambda^2_{r_1} - \lambda^2} - e\,\lambda^2, \tag{402}$$

wo

$$\lambda^2_{r_2} = \frac{\varepsilon - (a' + \Sigma D)}{e}.$$

7. Um das Verhältniss der Helmholtz-Wüllner'schen Formel

$$\text{XIX.}\quad \nu^2 = 1 - P\lambda^2 + \frac{Q\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda^2_m} \tag{403}$$

zur Sellmeier'schen (mit nur einem Glied) zu erkennen, schreiben wir erstere

$$\nu^2 = 1 + (Q - P)\,\lambda^2 + \frac{Q\lambda^2_m\,\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda^2_m}.$$

Q ist immer sehr nahe gleich P. Für Substanzen, bei denen wir practisch $Q = P$ setzen dürfen, erhalten wir somit aus dieser Formel ohne weiteres die Sellmeier'sche. Ist $(Q-P)$ zwar sehr klein, aber endlich, so muss (XIX) offenbar auch im Ultraroth anwendbar sein.

8. Die Lorentz-Planck'sche Formel lautet

$$\text{XX.}\quad \nu^2 = 1 + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2_m}, \tag{404}$$

wo bei Lorentz:

$$\lambda'^2_m = \frac{\lambda^2_m}{1 - 3gs - g};\quad D = \frac{3g}{1 - 3gs - g};$$

bei Planck dasselbe mit $s = o$.

252. In Ketteler's Berechnungen zeigt sich der Unterschied zwischen der Brauchbarkeit der Cauchy'schen und der Ketteler-Neumann'schen Formel zwar deutlich, aber immerhin — in Anbetracht der ungenauen Wellenlängenmessungen Mascart's — nicht so evident, dass sich nicht Stimmen gegen seine Ansicht erhoben hätten.[1]) Dann gelingt aber Mouton[2]) eine Bestätigung der Ketteler'schen Resultate. Er misst mittelst der in Bd. I p. 743 beschriebenen Interferenzmethode die Dispersion von Flintglas und Quarz bis 2,41 μ und verwendet die Ergebnisse zu einer Prüfung der Cauchy'schen dreigliedrigen Formel. Diese erweist sich als völlig unbrauchbar. Die Differenzen steigen mit grösseren Wellenlängen erheblich an. Die Ketteler-Neumann'sche Formel (XVI) befriedigt dagegen Mouton (der keine Zahlen mittheilt) vollständig; die Uebereinstimmung ist, wie er sagt, absolut.

Allerdings wird dies Resultat von Langley[3]) zunächst wieder in Frage gestellt. Nach der Bd. I. p. 668 beschriebenen Methode bestimmt er die Dispersion eines Flintglases bis 2,03 μ. Die Formel (XVI) schliesst sich zwar erheblich besser an, als die völlig unbrauchbare Cauchy'sche und Redtenbacher'sche. Immerhin wachsen die Abweichungen mit wachsendem λ beträchtlich an. Ketteler[4]) und später Carvallo[5]) weisen dann nach, dass dies Resultat nur in der unzweckmässigen Berechnungsart seinen Grund hat. Langley hat nämlich die Constanten der Formel (XVI) aus vier Beobachtungen im sichtbaren Spectrum (Linien A, C, F, H) bestimmt und dann die Curve ins Ultraroth extrapolirt. Indem Ketteler die vier zur Berechnung der Constanten verwendeten Punkte zweckmässig über den ganzen Bereich der empirischen Curve vertheilt, gelingt es ihm, im Bereich von 0,344 bis 2,35 μ gute Uebereinstimmung zu erzielen. Dasselbe erreicht Carvallo mit derselben Formel ohne das Glied $\frac{C}{l^4}$.

253. Dieser Umstand giebt uns Anlass zu einigen Bemerkungen über die Technik dieser Berechnungen. Schon Cauchy hat zu diesem Zwecke eine sämmtliche Beobachtungen berücksichtigende besondere Methode ausgebildet, die von Carvallo[6]) erweitert worden ist und von ihm der Methode der kleinsten Quadrate vorgezogen wird.

---

1) Vergl. A. Wüllner, Lehrbuch der Physik, II. p. 139 (1875).

2) L. Mouton, Sur les lois de la dispersion. C. R. **88.** p. 1189—1192 (1879).

3) S. P. Langley, Experimental determination of wave-lengths in the invisible prismatic spectrum. Memoirs National Amer. Acad. **2.** p. 149—162 (1883). Amer. J. (3) **27.** p. 169—188 (1884). Phil. Mag. (5) **17.** p. 194—214 (1884). Wied. Ann. **22.** p. 589—612 (1884).

4) E. Ketteler, Zur Handhabung der Dispersionsformeln. Wied. Ann. **30.** p. 299—316 (1887). — Theoret. Optik. p. 544.

5) E. Carvallo, Formule de Briot appliquée à la dispersion dans le sel gemme. Journ. de phys. (2) **8.** p. 179—184 (1889).

6) E. Carvallo, Influence du terme de dispersion de Briot sur les lois de la double réfraction. Ann. de l'école norm. sup. (3) **7.** Suppl. 1—123 (1890).

Auch Martens[1]) hält die Methode der kleinsten Quadrate für unzweckmässig und wendet folgendes Ausgleichsverfahren an. Man wähle z. B. bei einer Gleichung mit vier willkürlichen Constanten vier beobachtete ν derart, dass ungefähr

$$\nu_2 - \nu_1 = \nu_3 - \nu_2 = \nu_4 - \nu_3 = \frac{1}{3}(\nu_4 - \nu_1)$$

ist, wo ν_1 und ν_4 der kleinste und grösste beobachtete Brechungsindex sei.

Aus den vier Gleichungen

$$\nu_1^2 = a + \frac{b}{\lambda_1^2} + \frac{c}{\lambda_1^4} - e\,\lambda_1^2$$
$$\nu_2^2 = \;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;\text{etc.}$$

berechnet man dann die vier Unbekannten, d. h. die vier willkürlichen Constanten. Hierauf berechne man für alle beobachteten Wellenlängen mit Hülfe dieser Constanten die Brechungsindices, und trage etwa die Differenzen $\nu_{\text{berechnet}} - \nu_{\text{beobachtet}}$ graphisch als Function der Wellenlänge auf. Die Zahl der willkürlichen Constanten wird bei der ersten Rechnung immer möglichst klein gemacht. Deshalb werden zunächst die Differenzen zwischen den zur Berechnung benutzten Werthen erheblich sein. Man wiederholt dann die Constantenberechnung mit mehr, in unserm Falle also mit fünf willkürlichen Constanten der Dispersionsformel, wobei die neue Constante möglichst sinngemäss gewählt werde. Bisweilen ist der Gang von $\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$ von vornherein so klein, dass er die Hinzunahme einer neuen Constanten nicht rechtfertigt. Dann wird gleichwohl eine Neuberechnung vorgenommen, nachdem die $\nu_1\, \nu_2\, \nu_3\, \nu_4$ um einige Einheiten der fünften Decimale verändert worden sind. Diese Veränderung wird auf Grund der Curve $\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}} = f(\lambda)$ so ausgeführt, dass die Differenzen $\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$ in der Nähe z. B. von ν_1 bald positiv, bald negativ sind. Es könnte ja ν_1 z. B. um fünf Einheiten der fünften Decimale zu gross gefunden sein, während alle andern benachbarten ν genau richtig sind, und dies lässt sich vermittelst dieser Methode leicht feststellen.

Sehr instructiv ist die Tabelle 17 von Rubens für ein Flintglas. Die Werthe unter *I* wurden unter Benutzung von nur 4 sichtbaren Spectrallinien $K\beta$, *F*, *D*, $K\alpha$, berechnet, und zwar nach Formel XIII. Die Uebereinstimmung im sichtbaren Gebiet ist befriedigend, von $1\,\mu$ ab wachsen die Differenzen colossal an. Die Formel ist also in diesem Falle als Extrapolationsformel unbrauchbar. Anders wird die Sache, wenn man zur Constantenberechnung die Werthe $K\beta$ *F*, *C*, und $2{,}02\,\mu$ heranzieht, also einen Punkt im Roth hinter dem Wendepunkt (vgl. Fig. 41) hinzunimmt. Die so berechneten, unter *II* angegebenen Werthe stimmen befriedigend überein.

1) Nach freundlicher brieflicher Mittheilung.

Tabelle 17.

Dispersion eines Flintglases nach Rubens, zur Demonstration der verschiedenen Ergebnisse je nach Wahl der zur Berechnung der Constanten verwendeten Curvenpunkte. Wied. Ann. 53. p. 276 (1894). Formel XIII.

Wellenlänge λ	ν beob.	ν ber. I	δ I · 10^4	ν ber. II	δ II · 10^4
0.40444μ	1.801758	1.801758	0.00	1.8018	0
0.43409	1.787782	1.787796	+ 0.14	1.7878	+ 1
0.48616	1.770658	1.770658	0.00	1.7707	0
0.53496	1.759751	1.759760	+ 0.09	1.7597	— 1
0.58932	1.751094	1.751094	0.00	1.7511	0
0.65633	1.743488	1.743493	+ 0.05	1.7435	0
0.76993	1.735000	1.735000	0.00	1.7351	+ 1
0.936	1.7276	1.7275	— 1	1.7278	+ 2
1.216	1.7208	1.7200	— 8	1.7208	0
1.625	1.7144	1.7125	— 19	1.7142	— 2
2.02	1.7086	1.7061	— 25	1.7086	0
2.40	1.7029	1.6989	— 60	1.7028	— 1
2.71	1.6980	1.6927	— 63	1.6978	— 2
2.98	1.6934	1.6869	— 65	1.6931	— 3
3.24	1.6885	1.6808	— 77	1.6884	— 1
3.56	1.6821	1.6725	— 95	1.6817	— 4
3.83	1.6758	1.6651	— 107	1.6759	+ 1
4.12	1.6688	1.6565	— 123	1.6690	+ 2

I	II
$a = 2.951102$	$a = 2.9501$
$\lambda_v^2 = 0.040024$	$\lambda_v^2 = 0.0404$
$e = 0.0123325$	$e = 0.00982$
$M_v = 0.0367219$	$M_v = 0.0367$

Auch auf die numerischen Werthe der Constanten und damit auf die aus ihnen zu ziehenden Schlüsse hat die Form der Dispersionsformel und die Art der Berechnung grossen Einfluss. Ein besonders gutes Beispiel dafür bieten die Beobachtungen und Berechnungen am Quarz. Wir werden später, bei Besprechung des Quarzes, auf diesen Punkt zurückkommen.

254. Vom Standpunkt der modernen Theorie findet das Ketteler'sche Resultat betreffend die Constante E (vgl. § 249) eine sehr plausible Deutung. Schwefelkohlenstoff ist sehr durchlässig für ultrarothe Wellen, d. h. ultrarothe Absorptionsstreifen sind entweder nicht vorhanden, oder liegen bei so weit entfernten Wellenlängen, dass ihr Einfluss und damit das Glied El^2 verschwindet. Andrerseits zeigt Wasser schon im Beginn des Ultraroth sehr starke Absorption, was umgekehrt die Grösse der Constanten E erklärlich macht.

Bestätigt wird diese Auffassung durch die bis 5.301μ reichenden Messungen Langley's[1]) am Steinsalz. Ketteler[2]) berechnet dieselben nach

1) S. P. Langley. Ann. chim. et phys. (6) 9. p. 433 (1886).

2) E. Ketteler, Zur Dispersion des Steinsalzes. Wied. Ann. 31. p. 322—326 (1887).

der Formel [XIII] und findet für e der sehr grossen Diathermanität des Steinsalzes entsprechend den sehr kleinen Werth 0,0008580. Er schreibt dann die Werthe von e für verschiedene Substanzen in folgender Tabelle unter einander

	e	Melloni
Wasser	0.0128	Wasser
Kalkspath (ordentl. Strahl)	0.0113	Quarz
Quarz (ordentl. Strahl)	0.0111	Spiegelglas
Flintglas	0.00908	Kalkspath
Schwefelkohlenstoff	0.00551	
Flussspath	0.00488	Flussspath
Steinsalz	0.000858	Steinsalz

Diese Reihenfolge ist in der That fast genau die der von Melloni festgestellten Diathermanität.

255. Wir wollen nun noch kurz auf einige andere Arbeiten aus den achtziger Jahren hinweisen, um dann zu den neuesten, aus dem letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts stammenden Prüfungen der Theorie überzugehen und mit ihnen das nöthige Zahlenmaterial zu bringen.

Lommel[1]) zeigt, dass seine zweiconstantige Dispersionsformel, die nichts weiter als die Sellmeier'sche Formel mit nur einem Summenglied ist, im sichtbaren Spectrum etwas bessere Resultate giebt, als die zweiconstantige Cauchy'sche Formel, und dasselbe leistet, wie die Christoffel'sche.

Wüllner[2]) findet befriedigende Uebereinstimmung der Helmholtz'schen Formel (XIX) mit den schon erwähnten Messungen von Mouton[3]), Mascart[4]) und Esselbach[5]) am Quarz, und den ebenfalls erwähnten Langley'schen[6]) Messungen am Flintglas, sowie die uns bekannte annähernde Gleichheit der Constanten P und Q.

Brühl[7]) zeigt, dass die Cauchy'sche Formel nur im sichtbaren Gebiet anwendbar ist, während die Helmholtz'sche Formel in der Wüllner'schen Schreibweise, und ebenso die Neumann-Ketteler'sche, sowie eine ältere Ketteler'sche

$$\nu^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 - B} + \frac{C}{\lambda^2 - D},$$

1) E. Lommel, Ueber eine zweiconstantige Dispersionsformel. Wied. Ann. **8**. p. 628—634 (1879). Carl Rep. **15**. p. 768—770 (1879).

2) A. Wüllner, Zur Dispersion farblos durchsichtiger Medien. Wied. Ann. **17**. p. 580—587 (1882). — Ausdehnung der Dispersionstheorie auf die ultrarothen Strahlen. Wied. Ann. **23**. p. 306—312 (1884). Münch. Ber. 1884. p. 545—252.

3) L. Mouton. C. R. **88**. p. 1189—1192 (1879).

4) M. E. Mascart. Ann. éc. norm. 1. p. 219—262 (1864).

5) S. Esselbach. Pogg. Ann. **98**. p. 513—546 (1856).

6) J. P. Langley. Wied. Ann. **22**. p. 589—612 (1884).

7) J. W. Brühl, Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln. Liebig's Ann. der Chemie. **236**. p. 233—290 (1886).

sich auch im Ultraviolett und Ultraroth anwenden lassen. An den Grenzen der Curven findet er auch für diese erhebliche Unterschiede, was nicht weiter verwunderlich ist. Hier müssen eben vollständigere Formeln in Anwendung kommen.

Schrauf[1]) wendet die zweiconstantige Cauchy'sche Formel auf Diamant, Hopkinson[2]) die dreiconstantige in der Form

$$\nu = 1 + a\left\{1 + \frac{b}{\lambda^2}\left(1 + \frac{c}{\lambda^2}\right)\right\},$$

auf verschiedene Glassorten an.

Die befriedigende Uebereinstimmung der Neumann-Ketteler'schen Formel in der Mascart'schen Form (pag. 463) zeigt Dufet[3]) für Wasser und die drei Hauptrichtungen im Gips. Macé de Lépinay[4]) wendet die Formel auf die beiden Strahlen im Quarz an.

Ketteler[5]) zeigt die Brauchbarkeit von Formel [V] für beide Strahlen im Quarz vom Roth bis weit ins Ultraviolett, ebenso für Kalkspath, Schwefelkohlenstoff, Wasser, Flussspath, Flintglas.

Danzebrink[6]) prüft mit Erfolg die Helmholtz'sche Formel in der Wüllner'schen Form [XIX] an schwach absorbirenden Farbstofflösungen.

Kayser und Runge[7]) stellen die Dispersion der Luft dar durch die dreiconstantige Cauchy'sche Formel in der Form:

$$10^7\,(\nu - 1) = 2878{,}7 + 13{,}16\,\lambda^{-2} + 0{,}316 \cdot \lambda^{-4}.$$

256. Wir gehen nun über zur Besprechung der modernsten Arbeiten, die, mit den ersten Arbeiten von Rubens im Jahre 1892 beginnend, insbesondere unsere Kenntnisse im Ultraroth erweitert und damit die Prüfung der Dispersionsformel in weiten Grenzen gestattet haben. Diese Untersuchungen werden ermöglicht durch die ungemeine Verfeinerung der bolometrischen

1) A. Schrauf, Ueber das Dispersionsäquivalent von Diamant. Wied. Ann. **22**. p. 424—429 (1884).

2) J. Hopkinson, Refractive indices of glass. Proc. Roy. Soc. **26**. p. 290—297 (1877). Dingler's J. **228**. p. 284 (1878).

3) H. Dufet, Recherches expérimentales sur la variation des indices de réfraction sous l'influence de la température. J. de phys. (2) **4**. p. 389—419 (1885). Bull. soc. min. **6**. p. 75 (1883). ibid. **8**. p. 171—390 (1885). — Constantes optiques du gypse de Montmartre. J. de phys. (2) **7**. p. 292—306 (1888).

4) J. Macé de Lepinay, Indices du quartz dans le spectre visible. J. de phys. (2) **6**. p. 190—196 (1888).

5) E. Ketteler, Zur Dispersion des Quarzes. Wied. Ann. **21**. p. 438—452 (1884). — Zur Handhabung der Dispersionsformeln. Wied. Ann. **30**. p. 299—316 (1887). Theoret. Optik p. 540 ff.

6) H. Danzebrink, Ueber Lichtbrechung in schwach absorbirenden Medien. Progr. d. Gymn. z. Aachen. 1885/86.

7) H. Kayser und C. Runge, Die Dispersion der atmosphärischen Luft. Berl. Ber. 1893. p. 153—154. Wied. Ann. **50**. p. 293—315 (1893).

Methoden. Es ist indessen hier nicht unsere Aufgabe, den experimentellen Theil aller dieser Untersuchungen zu beschreiben, da dies bereits in Band I ausführlich geschehen ist. Wir werden vielmehr im Folgenden ausschliesslich den Ergebnissen unsere Aufmerksamkeit zuwenden.

In erster Linie sind zu nennen Rubens, Paschen und Carvallo, die ihre experimentellen Bestimmungen der Dispersion mit sehr gründlichen Prüfungen der Dispersionsformeln verbinden. Während indessen Carvallo sein Interesse der durch ein Glied Fl^4 erweiterten Ketteler-Neumann'schen Formel (XVI) zuwendet, die vom Standpunkte der modernen Theorie nur die Bedeutung einer Interpolationsformel hat, stellen Rubens und Paschen sich die ungleich fruchtbarere Aufgabe, die Sellmeier'sche Formel in ihren verschiedenen Formen* zu prüfen. Sie brauchen für diese Formel den Ausdruck „Ketteler-Helmholtz'sche", was, wie wir gesehen haben, nicht der historischen Treue und nicht den Verdiensten Sellmeier's gerecht wird.

Ausser diesen drei Forschern sind noch eine Reihe anderer bei der Bestimmung der Dispersion im Ultraroth und im Ultraviolett thätig. Schliesslich hat in neuester Zeit Martens die Dispersion verschiedener Stoffe im Ultraviolett untersucht, die sämmtlichen Resultate seiner Vorgänger zusammengefasst, und für eine grosse Anzahl von Substanzen die Dispersionscurven in weitester Erstreckung, und unter Benutzung aller vorhandenen Daten nach möglichst strengen Formen der Sellmeier'schen Formel berechnet. Naturgemäss werden wir uns in diesem Buche an diese letzten und vollständigsten Ergebnisse halten, und daher in den meisten Fällen die Berechnungen in der Martens'schen Form wiedergeben.

Zu den Angaben über Absorption der untersuchten Substanzen vergleiche man Bd. III, Kapitel 4.

Die ν und λ werden gewöhnlich auf Luft bezogen. Wo sie auf Vacuum bezogen sind, werden wir in den Tabellen den Index absol. benutzen.

257. Wir geben nun zunächst eine Zusammenstellung der benutzten Litteratur. Auf die Nummern der Arbeiten werden wir später bei Erwähnung des Autors jedesmal verweisen. Diesem Verzeichniss lassen wir die Ergebnisse der Arbeiten, nach Substanzen geordnet, folgen.

[1] G. Ad. Borel, Recherches sur la réfraction et la dispersion des radiations ultraviolettes dans quelques substances cristallisées. C. R. **120**. p. 1404—1406 (1895). Arch. sc. phys. et nat. (3) **34**. p. 134—157, 230 (1895).

[2] H. Bremekamp, Over Lichtvoortplanting in despergeerende middenstoffen. Di 232 S. Leiden 1905.

E. Carvallo.

[3] Spectre calorifique de la fluorine. C. R. **116**. p. 1189—1191 (1893). **117**. p. 306—307. p. 845—847 (1893).

[4] Perfectionnements à la methode d. M. Mouton pour l'étude du spectre calorifique. J. de phys. (3) **2**. p. 27—36 (1893). Soc. franç. de phys. **17**. fevr. 2 (1893).

[5] Spectres calorifiques. Ann. chim. et phys. (7) **4**. p. 5—79 (1895).

[6] Recherches de précision sur la dispersion infra-rouge du quartz. C. R. **126**. p. 728—731 (1898).

[7] dto. du spath d'Islande. ibid. **126**. p. 950—953 (1898).

[8] Sur la dispersion exceptionelle du spath d'Islande. J. de phys. (3) **9.** p. 465—479 (1900).

[9] Formule de Briot appliquée à la dispersion dans le sel gemme. J. de phys. (2) **8.** p. 179—184 (1889).

[10] Ernst Flatow, Ueber die Dispersion der sichtbaren und ultravioletten Strahlen in Wasser und Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen. Inaug. Diss. Berlin 1903. Drude's Ann. **12.** p. 85—106 (1903).

[11] W. Fricke, Ueber Brechungsexponenten absorbirender Flüssigkeiten im ultravioletten Spectrum. Drude's Ann. **16.** p. 865—890 (1905).

[12] J. William Gifford, The refractive indices of Fluorite, Quartz, and Calcite. Proc. Roy. Soc. Febr. 13. (1902). Nat. **66.** p. 287—288 (1902). Proc. Roy. Soc. **70.** p. 329—340 (1902).

[13] P. Joubin, Sur la dispersion rotatoire magnétique. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1888. Ann. chim. et phys. (6) **16.** p. 78—144 (1889). J. de phys. (2) **8.** p. 53—69 (1889). Darin Dispersion des Steinsalzes.

[14] W. H. Julius, Bolometrisch onderzoek van absorptiespectra. Versl. k. Ak. van Wet. Amsterdam 1. Nr. 1. p. 1—49 (1892). Verh. d. V. f. Gewerbefl. p. 231 (1893). Nat. Rdsch. **8.** p. 661—664 (1893). Beibl. **17.** p. 34—37 (1893).

[15] John Koch, Bestimmung der Brechungsindices des Wasserstoffs, der Kohlensäure und des Sauerstoffs im Ultraroth. Drude's Ann. **17.** p. 658—674 (1905).

[16] S. P. Langley, The infrared solar spectrum. Ann. of the Astrophys. Observ. of the Smithson. Inst. **1.** p. 1—266 (1900). Sill Journ. (4) **11.** p. 403—413 (1901). Phil. Mag. (6) **2.** p. 119—130 (1901). Astroph. J. **13.** p. 280—288 (1901). Zs. f. Instrkd. **22.** p. 343—347 (1902).

F. F. Martens.

[17] Ueber die Dispersion ultravioletter Strahlen in Steinsalz und Sylvin. Verh. d. phys. Ges. **3.** p. 31—35 (1901).

[18] Ueber die Dispersion ultravioletter Strahlen. (Berliner Habilitationsschrift). Drude's Ann. **6.** p. 603—640 (1901). Arch. Néerl. (2) **6.** p. 575—580 (1901).

[19] Ueber die Dispersion von Flussspath, Sylvin, Steinsalz, Quarz und Kalkspath, sowie über die Dispersion von Diamant. Drude's Ann. **8.** p. 459—465 (1902). Arch. sc. phys. et nat. (4) **14.** p. 105—118 (1902).

[20] Ueber den reinen Einfluss der Temperatur auf Brechungsexponenten, nach Beobachtungen an amorphem Quarz. Verh. Phys. Ges. **6.** p. 308—311 (1904).

[21] und F. J. Micheli, Ueber den Einfluss von Temperatur und Dichte auf Brechungsexponenten, nach Beobachtungen an Flussspath und Quarz. Verh. Phys. Ges. **6.** p. 311—314 (1904). Arch. sc. phys. et nat. (4) **19.** p. 585—588 (1905).

[22] E. Merrit, Ueber den Dichroismus von Kalkspath, Quarz und Turmalin für ultrarothe Strahlen. Wied. Ann. **55.** p. 49—64 (1895).

[23] E. F. Nichols, Das Verhalten des Quarzes gegen langwellige Strahlung, untersucht nach der radiometrischen Methode. Berl. Ber. p. 1183—1196 (1896). Wied. Ann. **60.** p. 401—417 (1897). A method for energy measurements in the infra-red spectrum and the properties of the ordinary ray in quartz for waves of great wave-length. Phys. Rev. **4.** p. 297—313 (1897).

F. Paschen.

[24] Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. Rubens: Prüfung der Helmholtz'schen Dispersionstheorie. Naturw. Rdsch. **9.** p. 582—583 (1894).

[25] Ueber die Dispersion des Fluorits im Ultraroth. Wied. Ann. **53.** p. 301—333 (1894).

[26] Ueber die Dispersion des Steinsalzes im Ultraroth. Wied. Ann. **53.** p. 337—342 (1894).

[27] Die Dispersion des Fluorits und die Ketteler'sche Theorie der Dispersion. Wied. Ann. **53.** p. 812—822 (1894).

[28] Ueber die Wellenlängenscala des ultrarothen Flussspathspectrums. Wied. Ann. **56.** p. 762—767 (1895).

[29] Eine neue Bestimmung der Dispersion des Flussspaths im Ultraroth. Drude's Ann. **4.** p. 299—303 (1901).

[30] Dispersion und Dielectricitätsconstante. Wied. Ann. **54.** p 668—674 (1895).

H. Rubens.

[31] Ueber Dispersion ultrarother Strahlen. Wied. Ann. **45**. p. 238—261 (1892).

[32] und B. W. Snow, Ueber die Brechung der Strahlen von grosser Wellenlänge in Steinsalz, Sylvin und Fluorit. Wied. Ann. **46**. p. 529—541 (1892). Phil. Mag. (5) **35**. p. 35—45 (1893).

[33] Prüfung der Ketteler-Helmholtz'schen Dispersionsformel. Wied. Ann. **53**. p. 267—286 (1894).

[34] Prüfung der Helmholtz'schen Dispersionstheorie. Naturw. Rdsch. **9**. p. 389—391 (1894).

[35] Zur Dispersion der ultrarothen Strahlen im Fluorit. Wied. Ann. **51**. p. 381—395 (1894).

[36] Die Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel. Wied. Ann. **54**. p. 476-485 (1895).

[37] und E. F. Nichols, Ueber Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge. Naturw. Rdsch. **11**. p. 545—549 (1896). Phys. Rev. **4**. p. 314—323 (1897).

[38] Ueber das ultrarothe Absorptionsspectrum von Steinsalz und Sylvin. Verh. phys. Ges. **15**. p. 108—110 (1896).

[39] und A. Trowbridge, Beitrag zur Kenntniss der Dispersion und Absorption der ultrarothen Strahlen in Steinsalz und Sylvin. Wied. Ann. **60**. p. 724—739. **61**. p. 224 (1897).

[40] und E. F. Nichols, Versuche mit Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge. Wied. Ann. **60**. p. 418—462 (1897).

[41] and F. Nichols, Certain optical and electro-magnetic properties of heat waves of great wave-length. Phys. Rev. **5**. p. 98—112, 152—169 (1897).

[42] and A. Trowbridge, On the dispersion and absorption of infrared rays in rock-salt and sylvine. Sill. Journ. (4) **5**. p. 33—46 (1898).

[43] et Nichols, Recherches sur les radiations de grande longueur d'onde. Séanc. soc. franç. de phys. p. 40 (1897).

E. Sarasin.

[44] Indices de réfraction du spath-fluor pour les rayons de différentes longeurs d'onde, jusqu'à l'extrême ultra-violet. C. R. **97**. p. 850—852 (1883).

[45] Sur les indices de réfraction du spath-fluor pour les rayons de diverses réfrangibilités. Arch. sc. phys. et nat. (3) **10**. p. 303—304 (1883).

[46] H. Th. Simon, Ueber Dispersion ultravioletter Strahlen. Wied. Ann. **53**. p. 542—558 (1894). Inaug. Diss. Berlin 1894.

[47] C. Soret, Mesures d'indices de réfraction. C. R. **86**. Arch. sc. phys. et nat. (4) **16**. p. 471—472 (1903).

[48] A. Trowbridge, Ueber die Dispersion des Sylvins und das Reflexionsvermögen der Metalle. Wied. Ann. **65**. p. 595—620 (1898).

[49] van der Willigen, Les indices de réfraction du sulfure de carbon. Arch. d. musée Teyler **3**. p. 55—67 (1869).

258. Flussspath. Wir beginnen mit der Besprechung des Flussspaths, da die Beobachtungen für diese Substanz sehr reichhaltig und die Verhältnisse sehr instructiv sind.

Messungen im Ultraroth stammen von Rubens [31, 33, 35, 36], Rubens und Nichols [37, 40, 41, 43], Rubens und Snow [32], Carvallo [3, 5], Paschen [25, 27, 28, 29, 30], im Ultraviolett von Sarasin [44, 45], Simon [46], Martens [18, 19, 21] und Gifford [12].

Paschen [27] weist gegenüber älteren Messungen von Rubens [35] nach, dass die Dispersion im entferntesten Ultraroth sich nicht zur Genüge durch die Neumann-Ketteler'sche Formel (XVI) mit 4 Constanten darstellen lasse, sondern die Hinzunahme eines Gliedes Fl^4 erfordere. Die Abweichungen von der vierconstantigen Formel beginnen dort, wo auch die Absorption beginnt, merkbar zu werden. Dies hat, wie wir wissen, und wie Rubens [36]

noch besonders hervorhebt, nicht die Bedeutung, dass die Absorption an der betreffenden Stelle selbst Einfluss habe, sondern kündigt nur an, dass wir uns hier am Fuss eines Absorptionsberges befinden, dessen Gipfel freilich immer noch in beträchtlicher Entfernung sein kann, dessen Einfluss aber beginnt fühlbar zu werden.

Paschen giebt die sehr instructive Tabelle 18. Darin befinden sich in der letzten Columne die Differenzen der nach der vierconstantigen Formel berechneten Werthe gegen die beobachteten, dividirt durch l^4. Diese Zahlen sind nahezu constant, und zwar ist die Constanz für die am genauesten berechneten längeren Wellen eine vollkommene. Daraus geht die Nothwendigkeit des Fl^4 klar hervor.

Tabelle 18.

Einfluss des Gliedes Fl^4 in der Dispersionsformel:

$$\frac{1}{\nu^2} = + El^2 + Fl^4 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4}$$

(nach Paschen [27]).

$\frac{1}{\nu^2}$ beob.	$\frac{1}{\nu^2}$ ber.	$\Delta\frac{1}{\nu^2}$ 0.00	$\frac{\Delta\frac{1}{\nu^2}}{l^4}$ 0.00000
0.506153	0.505920	0233	2386
0.508433	0.508166	0265	2092
0.510919	0.510574	0345	2102
0.513632	0.513151	0481	2308
0.516492	0.515904	0588	2249
0.519656	0.518839	0817	2515
0.526342	0.525268	1074	2204
0.534306	0.532495	1811	2554
0.543275	0.540571	2704	2686
0.553243	0.549570	3673	2625
0.564651	0.559587	5064	2649
0.577441	0.570696	6475	2620

In der nun folgenden Tabelle 19 sind die Werthe dreimal, nach den drei verschiedenen, am Kopf der Tabelle angegebenen Formeln berechnet. Man sieht, wie (XIII) im äussersten Ultraroth versagt, in sofern die Differenzen beträchtlich ansteigen, während (XIIIa) und (XII) sehr befriedigen.

Tabelle 19.

Dispersion des Flussspaths, berechnet nach den drei Formeln:

$$\text{(XIII)}\quad \nu^2 = a + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - e\lambda^2, \text{ wo } \begin{array}{ll} a = 2{,}03944\ ; & e = 0{,}003287\ ; \\ M_v = 0{,}006047; & \lambda_v^2 = 0{,}0092217. \end{array}$$

$$\text{(XIIIa)}\quad \nu^2 = a + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - e\lambda^2 - f\lambda^4, \text{ wo } \begin{array}{ll} a = 2{,}03906\ ; & e = 0{,}0032055; \\ M_v = 0{,}006125; & f = 0{,}000002855; \\ \lambda^2 = 0{,}008884. & \end{array}$$

$$\text{(XII)}\quad \nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^2 - \lambda^2}, \text{ wo } \begin{array}{ll} a = 6{,}09104; & M_r = 5099{,}15; \\ M_v = 0{,}00612093; & \lambda_r^2 = 1258{,}47 \\ (\lambda_r = 35{,}5\,\mu); & \lambda_v^2 = 0{,}008884 \\ & (\lambda_v = 0{,}0943\,\mu). \end{array}$$

(nach Paschen [27]).

Wellenl. μ	ν beob.	ν berechnet						Beobachter
		Formel (XIII)	$\Delta\nu$ 0.000	Formel (XIII a)	$\Delta\nu$ 0.000	Formel (XII)	$\Delta\nu$ 0.000	
0.1856	1.50940	1.50965	— 25	1.50949	— 09	1.50946	— 06	Sarasin
0.1931 [1])	1.50205 [1])	1.50159	+ 46	1.50153	+ 52	1.50152	+ 53	„
0.19881	1.49629	1.49628	+ 01	1.49627	+ 03	1.49627	+ 02	„
0.20243	1.49326	1.49323	+ 03	1.49324	+ 02	1.49324	+ 02	„
0.20610	1.49041	1.49034	+ 07	1.49038	+ 03	1.49039	+ 02	„
0.20988	1.48765	1.48758	+ 07	1.48765	± 00	1.48765	± 00	„
0.21441	1.48462	1.48453	+ 09	1.48461	+ 01	1.48461	+ 01	„
0.21935	1.47150	1.48147	+ 03	1.48157	— 07	1.48156	— 06	„
0.22645	1.47762	1.47752	+ 10	1.47763	— 01	1.47763	— 01	„
0.23125	1.47517	1.47510	+ 07	1.47521	— 04	1.47522	— 05	„
0.25713	1.46476	1.46476	± 00	1.46488	— 12	1.46489	— 13	„
0.27467	1.45958	1.45962	— 04	1.45974	— 16	1.45975	— 17	„
0.32525	1.44987	1.44973	+ 14	1.44980	+ 07	1.44983	+ 04	„
0.34015	1.44775	1.44770	+ 05	1.44776	— 01	1.44778	— 03	„
0.34655	1.44697	1.44692	+ 05	1.44697	± 00	1.44701	— 04	„
0.36009	1.44535	1.44542	— 07	1.44546	— 11	1.44549	— 14	„
0.39681	1.44214	1.44212	+ 02	1.44215	— 01	1.44217	— 03	„
0.41012	1.44121	1.44116	+ 05	1.44117	+ 04	1.44119	+ 02	„
0.48607	1.43713	1.43712	+ 01	1.43709	+ 04	1.43713	± 00	Paschen
0.58930	1.43393	6.43394	— 01	1.43389	+ 04	1.43392	+ 01	„
0.637	1.43292	1.43296	— 04	1.43290	+ 02	1.43292	± 00	Carvallo
0.65618	1.43257	1.43261	— 04	1.43255	+ 02	1.43259	— 02	Sarasin
0.68671	1.43200	1.43213	— 13	1.43206	— 06	1.43209	— 09	„
0.700	1.43192	1.43193	— 01	1.43186	+ 06	1.43189	+ 03	Carvallo
0.71836	1.43157	1.43166	— 09	1.43160	— 03	1.43163	— 07	Sarasin
0.76040	1.43101	1.43114	— 13	1.43107	— 06	1.43109	— 08	„
0.777	1.43096	1.43095	+ 01	1.43088	+ 08	1.43092	+ 04	Carvallo
0.878	1.42996	1.42998	— 02	1.42991	+ 05	1.42994	+ 02	„
0.8840	1.42996	1.42993	+ 03	1.42986	+ 10	1.42989	+ 07	Paschen
1.009	1.42904	1.42902	+ 02	1.42894	+ 10	1.42897	+ 07	Carvallo
1.1786	1.42799	1.42803	— 04	1.42795	+ 04	1.42799	± 00	Paschen
1.187	1.42804	1.42798	+ 06	1.42790	+ 14	1.42794	+ 10	Carvallo
1.3751	1.42699	1.42704	— 05	1.42697	+ 02	1.42700	— 01	Paschen
1.444	1.42676	1.42671	+ 05	1.42665	+ 11	1.42669	+ 07	Carvallo
1.4733	1.42653	1.42657	— 04	1.42651	+ 02	1.42653	± 00	Paschen
1.5715	1.42607	1.42611	— 04	1.42605	+ 02	1.42608	+ 01	„
1.6206	1.42592	1.42588	+ 04	1.42582	+ 10	1.42584	+ 08	„
1.7680	1.42517	1.42517	± 00	1.42512	+ 05	1.42515	+ 02	„
1.849 [2])	1.42460	1.42478	— 18	1.42474	— 14	1.42476	— 16	Carvallo
1.9153	1.42438	1.42444	— 06	1.42441	— 03	1.42443	— 05	Paschen
1.9644	1.42412	1.42420	— 08	1.42416	— 04	1.42418	— 06	„
2.0626	1.42363	1.42369	— 06	1.42366	— 03	1.42369	— 06	„
2.1608	1.42317	1.42316	+ 01	1.42315	+ 02	1.42317	± 00	„
2.2100	1.42297	1.42290	+ 07	1.42288	+ 09	1.42290	+ 07	„
2.3573	1.42208	1.42210	— 02	1.42207	+ 01	1.42208	± 00	„
2.5537	1.42092	1.42089	+ 03	1.42090	+ 02	1.42092	± 00	„
2.6519	1.42015	1.42028	— 13	1.42030	— 15	1.42031	— 16	„
3.7502	1.41969	1.41964	+ 05	1.41967	+ 02	1.41968	+ 01	„

1) Diesen Werth hat Sarasin zu gross gefunden, wahrscheinlich infolge irrthümlicher Benutzung einer 0.1931 benachbarten Linie.

2) Diese Beobachtung ist von Carvallo selbst als unsicher bezeichnet.

Wellenl. μ	ν beob.	ν berechnet						Beobachter
		Formel (XIII)	$\Delta\nu$ 0.000	Formel (XIIIa)	$\Delta\nu$ 0.000	Formel (XII)	$\Delta\nu$ 0.000	
2.9466	1.41823	1.41831	— 08	1.41835	— 13	1.41836	— 13	Paschen
3.1430	1.41704	1.41689	+ 15	1.41695	+ 09	1.41695	— 09	„
3.2413	1.41608	1.41615	— 07	1.41621	— 13	1.41620	— 12	„
3.5359	1.41378	1.41380	— 02	1.41387	— 09	1.41386	— 08	„
3.8306	1.41121	1.41125	— 03	1.41132	— 10	1.41131	— 09	„
4.1250	1.40850	1.40850	± 00	1.40856	— 06	1.40854	— 04	„
4.4199	1.40559	1.40554	+ 05	1.40558	+ 01	1.40556	+ 03	„
4.7147	1.40244	1.40237	+ 07	1.40238	+ 06	1.40235	+ 09	„
5.0092	1.39902	1.39900	+ 02	1.39895	+ 07	1.39893	— 09	„
5.3039	1.39532	1.39542	— 10	1.39529	+ 03	1.39526	+ 06	„
5.5985	1.39145	1.39162	— 17	1.39140	+ 05	1.39137	+ 08	„
5.8932	1.38721	1.38761	— 40	1.38725	— 04	1.38721	± 00	„
6.4825	1.37837	1.37893	— 56	1.37821	+ 16	1.37818	+ 19	„
7.0718	1.36806	1.36938	— 132	1.36811	— 05	1.36807	— 01	„
7.6612	1.35672	1.35890	— 218	1.35690	— 18	1.35686	— 14	„
8.2505	1.34444	1.34751	— 307	1.34452	— 08	1.34446	— 02	„
8.8398	1.33079	1.33517	— 438	1.33088	— 09	1.33079	± 00	„
9.4291	1.31612	1.32184	— 572	1.31589	+ 23	1.31576	+ 36	„

Bei einer noch etwas sorgfältigeren Wiederholung seiner Messungen findet Paschen [28], dass Formel (XIIIa) die Beobachtungen noch etwas besser darstellt als die theoretisch genauere Formel (XII). Den besten Anschluss erhält man, wenn man darauf verzichtet, das äusserste Ultraviolett unterhalb 325 $\mu\mu$ gleichfalls mit darzustellen.

259. Nach der Berechnung mittelst (XII) würde Flussspath einen Absorptionsstreifen im Ultraviolett erst bei der Wellenlänge 94 $\mu\mu$ haben. In der That ist Flussspath, wie Lyman[1]) gezeigt hat, je nach der Sorte im Gebiete bis ca. 120 $\mu\mu$ noch gut durchlässig.

Im Ultraroth ergiebt sich nach derselben Berechnung ein Absorptionsstreifen bei 35,5 μ. Nun zeigt aber die Methode der Reststrahlen (vgl § 331ff) für Flussspath zwei Absorptionsgebiete bei 24 und 31,6 μ. Daraus geht hervor, dass in Formel (XII) richtiger zwei Glieder im Ultraroth hätten genommen werden müssen. Martens [18] stellt eine derartige Berechnung an, findet aber ungenügende Uebereinstimmung. Er nimmt darum hypothetisch noch einen dritten Streifen im Ultraroth an, und geht infolgedessen aus von der Formel:

$$\nu^2 = a + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{D_{r_1} \lambda^2}{\lambda_{r_1}^2 - \lambda^2} - \frac{D_{r_2} \lambda^2}{\lambda_{r_2}^2 - \lambda^2} - \frac{D_{r_3} \lambda^2}{\lambda_{r_3}^2 - \lambda^2}. \tag{405}$$

Die Berechnung dieser Formel würde nun sehr schwierig und ungenau sein, wenn man nicht einige der Constanten aus früheren Beobachtungen als bekannt annehmen wollte. Martens setzt darum:

1) Th. Lyman, The Spectrum of Hydrogen in the region of extremely short wavelength. Amer. Acad. 13. p. 125—146 (1906).

$\left.\begin{array}{l}\lambda_{r_1} = 24\ \mu \\ \lambda_{r_2} = 31{,}6\mu\end{array}\right\}$ (bekannt aus der Reststrahlenmethode).

$a + \Sigma D =$ 6,920110 (Werth der am Flussspath beobachteten Dielectricitätsconstante. [1])

$D_{r_3} =$ 1,21 D_{r_2}, (weil nach Rubens die Strahlen λ_{r_3} 1.21 mal stärker reflectirt werden, als die Strahlen λ_{r_2}).

Von den 9 Constanten sind also nur noch 5 unbekannt und diese werden aus den Beobachtungen der Dispersion für 5 Punkte der Curve berechnet. Man erhält damit die am Kopf der Tabelle 21 stehenden Werthe.

Zur genaueren Identification der Wellenlängen in Tabelle 21 sowohl, wie in späteren von Martens berechneten Tabellen lassen wir zunächst in Tabelle 20 die benutzten Metalllinien folgen.

Tabelle 20.

Wellenlängen von Metalllinien.

Nr.	Element	Wellenlänge λ in $\mu\mu$ gemessen	Beobachter	Nr.	Element	Wellenlänge λ in $\mu\mu$ gemessen	Beobachter
1	*Al*	185.409	C. Runge [2])	22	*Al*	308.227	Exner u. Haschek
2	*Al*	186.220	"	23	*Au*	312.280	"
3	*Al*	193.529	"	24	*Cd*	340.358	"
4	*Al*	197.76	Exner u. Haschek [3])	25	*Al*	358.702	"
5	*Al*	198.990	C. Runge	26	*Al*	394.415	Exner u. Haschek
6	*Al*	200.09	Exner u. Haschek	27	*H*	410.185	Ames [4])
7	*Au*	204.470	"	28	*H*	434.066	"
8	*Au*	208.216	"	29	*Cd*	441.587	Exner u. Haschek
9	*Au*	211.078	"	30	*Cd*	467.832	"
10	*Cd*	214.45	"	31	*H*	486.149	Ames
11	*Cd*	219.46	"	32	*Cd*	508.606	Kayser u. Runge [5])
12	*Cd*	224.00	"	33	*Cd*	533.83	Thalén
13	*Cd*	231.29	"	34	*Hg*	546.10	Kayser u. Runge
14	*Au*	242.810	"	35	*Pb*	560.70	Lecoq
15	*Au*	250.333	"	36	*Na*	589.31	Mittel
16	*Cd*	257.317	"	37	*Au*	627.84	Kayser u. Runge
17	*Al*	263.20	"	38	*Cd*	643.88	Ames
18	*Au*	267.610	"	39	*H*	656.304	"
19	*Cd*	274.871	"	40	*Li*	670.82	Kayser u. Runge
20	*Al*	281.640	"	41	*Sb*	702.0	Huggins
21	*Au*	291.368	"	42	*K*	768.24	Kayser u. Runge

1) H. Starke, Wied. Ann. **60**. p. 641 (1897). Beobachtet ist nur 6. 92. Die weiteren Decimalen sind zum besseren Anschluss der Rechnung angenommen.

2) C. Runge, Wied. Ann. **55**. p. 44—48 (1895).

3) F. Exner u. E. Haschek. Wien. Ber. **106**. IIa. *Cd* p. 61—63; *Al* p. 61—66 (1897); 107. IIa. *Au* p. 792—796 (1898).

4) J. S. Ames, Phil. Mag. (5) **30**. p. 30 (*Cd*), p. 48 (*H* (1890).

5) H. Kayser u. C. Runge, Wied. Ann. **41**. *Li* p. 307; *K* p. 312 (1890); **43**. *Cd* p. 399; *Hg* p. 403 (1891); **46**. *Au* p. 230 (1892).

Die Tabelle 21 ist ohne Erläuterung verständlich. Der Streifen im Ultraviolett bei 95 $\mu\mu$ ergiebt sich nahezu gleich dem von Paschen berechneten Werthe 94 $\mu\mu$. Die Brechungsindices für 51,2 μ und 61,1 μ sind nach der Fresnel'schen Reflexionsformel aus den Reflexionsbeobachtungen von Rubens und Aschkinass[1]) berechnet. Die Uebereinstimmung ist hier sehr schlecht, wohl infolge der ungenauen Methode, Brechungsindices aus Reflexionsbeobachtungen zu bestimmen (vgl. § 302). Der Absorptionsstreifen im Ultraroth muss nach der Martens'schen Berechnung bei 40,5 μ liegen. Für die Richtigkeit dieses Ergebnisses spricht der Umstand, dass Rubens und Aschkinass[2]) bei ihren Versuchen, wie beim Quarz, so auch bei Flussspath Brechungsindices im Ultraroth mit Hülfe eines spitzen Prismas zu bestimmen, unterhalb 31 μ infolge zu starker Absorption keinen Erfolg erzielten.

Tabelle 21.

Dispersion des Flussspathes (nach Martens [18]) bei 18° Cels. berechnet nach der Formel

$$\nu^2 = a + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{D_{r_1} \lambda^2}{\lambda_r^2 - \lambda^2} - \frac{D_{r_2} \lambda^2}{\lambda_{r_2}^2 - \lambda^2} - \frac{D_{r_3} \lambda^2}{\lambda_{r_3}^2 - \lambda^2}$$

$a = 1.361140$; $D_v = 0.677860$; $D_{r_1} = 0.160020$; $D_{r_2} = 0.193620$; $D_{r_3} = 4.527470$; $\lambda_v = 0.0950790\,\mu$; $\lambda_{r_1}^* = 24.0\,\mu$; $\lambda_{r_2}^* = 31.60\,\mu$; $\lambda_{r_3} = 40.52605\,\mu$; $a + \Sigma D = 6.920110^*$ (angenommener Werth, da $\varepsilon = 6.92$; $D_{r_2} = 1.21 \cdot D_{r_1}$ angenommen).

Die mit * bezeichneten Werthe sind als bekannt angenommen.

Beobachter	λ in $\mu\mu$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	δ	λ in $\mu\mu$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	δ
Martens	95	metall.	Reflexion	ber.	291	1.45586	1.45585	—1
„	185	1.51024	1.51022	—2	308	1.45257	1.45258	+1
„	186	1.50930	1 50927	—3	312	1.45187	1.45187	0
„	193	1.50150	1.50151	+1	340	1.44774	1.44776	+2
„	197	1.49755	1.49755	0	358	1.44560	1.44562	+2
„	198	1.49643	1.49647	+4	394	1.44231	1.44233	+2
„	200	1.49547	1.49552	+5	410	1.44112	1.44116	+4
„	204	1.49190	1.49194	+4	434	1.43960	1.43964	+4
„	208	1.48907	1.48911	+4	441	1.43920	1.43921	+1
„	211	1.48705	1.48708	+3	467	1.43787	1.43788	+1
„	214	1.48480	1 48482	+2	486	1.43706	1.43708	+2
„	219	1.48167	1.48172	+5	508	1.43619	1.43621	+2
„	224	1.47911	1.47912	+1	533	1.43535	1.43537	+2
„	231	1.47533	1.47535	+2	546	1.43497	1.43500	+3
„	242	1.47025	1.47023	—2	589	1.43385	1.43388	+3
„	250	1.46732	1.46732	0	627	1.43302	1.43305	+3
„	257	1.46490	1.46491	+1	643	1.43271	1.43275	+4
„	263	1.46302	1.46305	+3	656	1.43251	1.43253	+2
„	267	1.46175	1.46175	0	670	1.43226	1.43229	+3
„	274	1.45976	1.45976	0	768	1.43093	1.43096	+3
„	281	1.45806	1.45806	0				

1) H. Rubens und E. Aschkinass, Die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin. Wied. Ann. 65. p. 241—206 (1898).

2) H. Rubens und E. Aschkinass, Wied. Ann. 67. p. 459—466 (1899).

Beobachter	λ in $\mu\mu$	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	δ
Paschen	0.8840	1.42682	1.42982	0
Rubens u. Snow / Carvallo	1.009	1.42902	1.42891	—11
Paschen	1.1786	1.42787	1.42792	+ 5
"	1.3756	1.42690	1.42694	+ 4
Carvallo	1.444	1.42676	1.42662	— 14
Paschen	1.4733	1.42641	1.42647	+ 6
"	1.5715	1.42596	1.42601	+ 5
"	1.7680	1.42507	1.42508	+ 1
"	1.9153	1.42437	1.42436	— 1
"	1.9644	1.42413	1 42411	— 2
"	2.0626	1.42359	1.42361	+ 2
"	2.1608	1.42308	1.42308	0
"	2.3573	1.42199	1.42200	+ 1
"	2.5537	1.42088	1.42084	— 4
"	2.6519	1.42016	1.42023	+ 7
Rubens	2.93	1.41820	1.41839	+19
Paschen	2.9466	1.41826	1.41827	+ 1
"	3.2413	1.41612	1.41612	0
"	3.5359	1.41379	1.41377	— 2
"	3.8306	1.41120	1.41122	+ 2
"	4.1252	1.40855	1.40845	— 10
"	4.7146	1.40238	1.40226	— 12
Rubens	5.18	1.39700	1.39674	—26
Paschen	5.3036	1.39529	1.39517	— 12
"	5.8932	1.38719	1.38713	— 6
"	6.4825	1.37819	1.37810	— 9
"	7.0718	1.36805	1.36803	— 2
"	7.6612	1.35680	1.35688	+ 8
"	8.2505	1.34444	1.34447	+ 3
"	8.8398	1.33079	1.33092	+12
"	9.4291	1.31612	1.31601	—11
Rubens	51.2	3.47	3.83	—
und Aschkinass	61.1	2.66	3.25	—
Starke	∞	2.63	2.63	—

260. Im Ultraviolett unterhalb 185 $\mu\mu$ lassen sich Messungen nur im Vacuum nach dem Verfahren von Schumann (vgl. Band I Cap. 5) anstellen. Schumann hat die Ablenkung für verschiedene Wasserstofflinien durch ein Flussspathprisma gemessen. Da indessen die zugehörigen Wellenlängen unbekannt waren, liess sich der Brechungsindex daraus nicht berechnen. Martens versucht, auf Grund einer Extrapolation der Flussspathcurve zu einer Schätzung dieser Wellenlängen zu gelangen. Berechnet man die Dispersionscurve von 768,45 $\mu\mu$ ab mittelst dreier auf Vacuum reducirter Werthe der ν und mittelst der Formel (XIII), so erhält Martens die Werthe der Tabelle 22.

Schumann giebt nun an, dass die äussersten von ihm photographirten Linien des Wasserstoffspectrums von einem Flussspathprisma von 60° um 21° mehr abgelenkt werden, als die brechbarsten Al-linien. Hieraus berechnet

sich der zugehörige Brechungsindex zu 1,724. Nach Tabelle 22 gehört dieser zur Wellenlänge 125 $\mu\mu$ und daraus folgt, dass Schumann's kürzeste Wellenlängen diesen ungefähren Werth hatten. In der That hat Lyman[1]) später die Wellenlänge dieser äussersten Linien des Schumann'schen Spectrums zu ungefähr 123 $\mu\mu$ bestimmt, eine bemerkenswerth gute Uebereinstimmung.

Tabelle 22.

Theoretischer Verlauf der Dispersion des Flussspathes unterhalb 185 $\mu\mu$.

Formel $\nu^2 = a + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - e\lambda^2$ (nach Martens [18]).

$a = 1.3620$ | $e = 0.00322840$
$D_v = 0.678805$ | $\lambda_v = 0.0951862\,\mu$.

λ absol. in $\mu\mu$	ν absol. berechnet	λ absol. in $\mu\mu$	ν absol. berechnet
0	0.1670	150	1.5802
65	5.8772	160	1.5529
95.19	metall. Refl. ber.	170	1.5328
115	1.8748	180	1.5176
120	1.7862	185.477	1.51074
125	1.7250	242.883	1.47067
130	1.6803	768.45	1.43132
140	1.6195		

Fig. 33 giebt eine Zeichnung der Dispersionscurve, Fig. 34 eine solche der Durchlässigkeit einer 1 cm dicken Platte nach Messungen von Rubens und Trowbridge [39]. Die Figuren sind sehr instructiv infolge der gleichzeitigen Wiedergabe der Dispersion des Sylvins und Steinsalzes, und des leicht erkennbaren Zusammenhangs zwischen der Form der Dispersionscurven und dem Beginn der starken Absorption.

261. Quarz. Messungen von sehr grosser Präcision, aber nur in einem kleinen Spectralbereich hat Carvallo [6] angestellt, und mit der um ein Glied Fl^4 vermehrten Ketteler-Neumann'schen Formel (XVI) verglichen. Die Uebereinstimmung ist, wie Tabelle 23 zeigt, vorzüglich. Es sind nur die beobachteten Werthe der ν und ihre Differenzen Δ gegen die berechneten eingetragen.

262. Quarz ist von 4.75 μ ab nach Merritt [22] für beide Strahlen undurchlässig. Rubens [33, 36] gelingt es, die Dispersionscurve des ordentlichen Strahls bis 4.2 μ nach der Prismenmethode zu bestimmen. Er findet gute Uebereinstimmung mit der strengen Formel (XI)

$$\nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^2 - \lambda^2},$$

1) Th. Lyman, Amer. Akad. 13. p. 125—146 (1906).

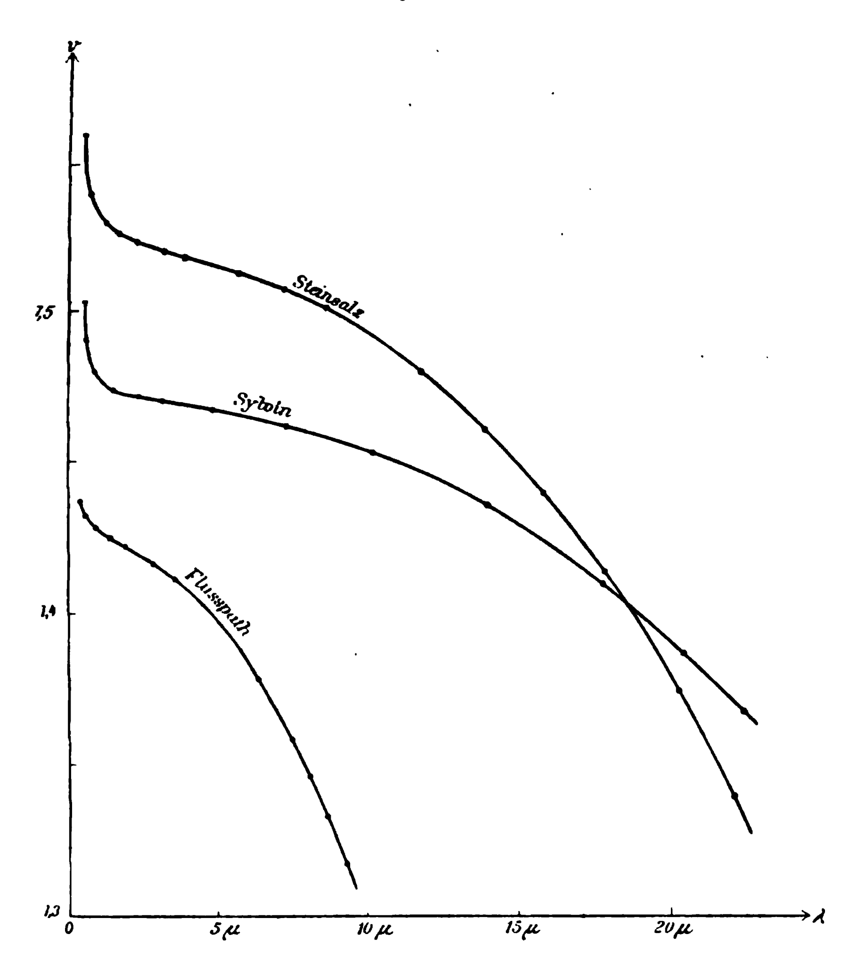


Fig. 33. Dispersionscurven.

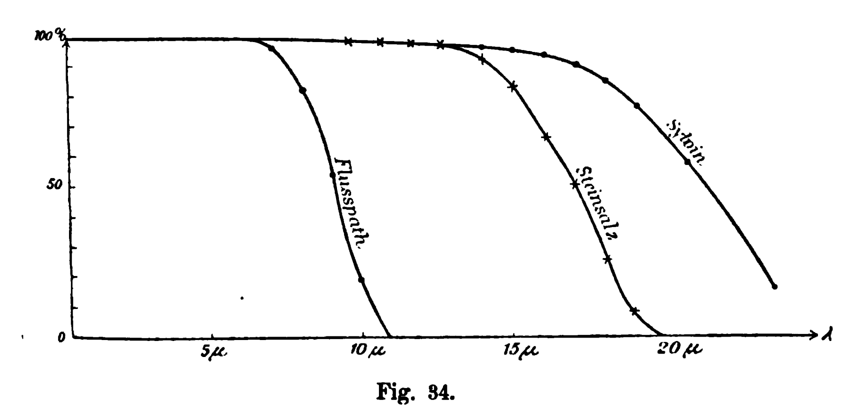


Fig. 34.
Durchlässigkeit einer 1 cm dicken Platte von Flussspath, Steinsalz und Sylvin.

Beide Figuren sind entnommen aus H. Rubens, Rapp. du cong. int. de Phys. p. 155 und 156. Paris 1900.

Tabelle 23.

Dispersionscurve des ordentlichen (ν_o) und ausserordentlichen (ν_a) Strahls im Quarz nach Carvallo [6].

$$\text{Formel: } \frac{1}{\nu^2} = + Fl^4 + El^2 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4}.$$

ordentlicher Strahl		ausserordentlicher Strahl	
A	0.424 306	A	0.419 466
E	0.004 755	E	0.004 945
F	0.000 080	F	0.000 080
B	0.000 822 2	B	0.000 825 6
C	0.000 000 164	C	0.000 000 125 3

λ	ν_o	Δ	ν_a	Δ
0.59855 μ	—	—	1.55298	0
0.61567	—	—	1.55231	—1
0.63368	—	—	1.55167	0
0.65286	—	—	1.55103	0
0.6731	1.54193	+1	1.55041	0
0.6950	1.54078	0	1.54978	0
0.7185	1.54017	—1	1.54915	0
0.7435	1.53956	—1	1.54852	—1
0.7711	1.53895	—1	1.54789	0
0.8007	1.53834	—1	1.54725	—1
0.8325	1.53773	0	1.54661	—1
0.8671	1.53712	0	1.54598	0
0.9047	1.53649	+1	1.54532	0
0.9460	1.53583	0	1.54464	0
0.9914	1.53514	0	1.54392	0
1.0417	1.53442	0	1.54317	0
1.0973	1.53366	+1	1.54238	+1
1.1592	1.53283	0	1.54152	0
1.2288	1.53192	+1	1.54057	0
1.3070	1.53090	0	1.53951	0
1.3958	1.52977	+3	1.53832	+2
1.4972	1.52842	+3	1.53692	+2
1.6146	1.52679	+1	1.53524	+2
1.7487	1.52485	0	1.53319	—2

im ganzen Gebiete von 0.199μ bis 4.20μ (vergl. Columnen 3 bis 5 der Tabelle 24). Die Abweichungen betragen im Durchschnitt nur ein oder zwei Einheiten der vierten Decimale, und zeigen durchaus keinen Gang. Die Werthe der Constanten am Kopf der Tabelle hat Rubens nicht sämmtlich berechnet, sondern er hat M_v und λ_v einer von Ketteler[1]) für Quarz berechneten Gleichung (XIII)

$$\nu^2 = a + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - e\lambda^2,$$

1) E. Ketteler, Wied. Ann. 30. p. 299 (1887). 31. p. 322 (1887).

entnommen. Ferner hat er für ν_∞^2 die nach [399a] zulässige Gleichung gebildet:

$$\nu_\infty^2 = a + \frac{M_r}{\lambda_r^2},$$

in der a ebenfalls aus den Bestimmungen Ketteler's entnommen wird. M_r und λ_r werden dann aus zwei Punkten der Curve berechnet.

Tabelle 24.

Dispersion des ordentlichen Strahls im Quarz, berechnet nach den Formeln:

1) (XI) $\nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^2 - \lambda^2}$; $\nu_\infty^2 = 3.4629$; $M_r = 111.47$; $M_v = 0.010654$; $\lambda_r^2 = 100.77$; $\lambda_v^2 = 0.010627$.

2) $\nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_{r_1}}{\lambda_{r_1}^2 - \lambda^2} - \frac{M_{r_2}}{\lambda_{r_2}^2 - \lambda^2}$; $\nu_\infty^2 = 4.57877$; $M_{r_1} = 44.224$; $M_v = 0.010654$; $\lambda_{r_1}^2 = 78.22$; $\lambda_v^2 = 0.010627$; $M_{r_2} = 713.55$; $\lambda_{r_2}^2 = 430.56$.

(nach Rubens [33, 36] und Rubens u. Nichols [40]).

Beobachter	λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$ nach 1)	Δ	$\nu_{ber.}$ nach 2)	Δ
Sarasin [45]	0.19881 μ	1.65070	1.65077	+ 0.7	1.65077	+ 0.7
"	0.27467	1.58750	1.58757	+ 0.7	1.58757	+ 0.7
"	0.35818	1.56400	1.56395	— 0.5	1.56395	— 0.5
Rubens	0.4341	1.553869	1.5539	0	1.5539	0
"	0.5350	1.546633	1.5466	0	1.5466	0
"	0.6563	1.541807	1.5419	+ 1	1.5419	+ 1
"	0.7682	1.538930	1.5390	+ 1	1.5390	+ 1
"	1.160	1.5329	1.5329	0	1.5329	0
"	1.969	1.5216	1.5216	0	1.5216	0
"	2.84	1.5039	1.5039	0	1.5039	0
"	3.63	1.4799	1.4801	+ 2	1.4801	+ 2
"	4.20	1.4569	1.4569	0	1.4569	0
Nichols	5.0	1.417	1.411	— 60	1.412	— 50
"	5.8	1.368	1.343	— 250	1.339	— 290
"	6.45	1.274	1.257	— 170	1.241	— 330
"	7.0	1.167	1.145	— 220	1.096	— 710
Rubens und	—	Absorptionsgebiet			—	—
Aschkinass	51.2	2.46	1.871	—	2.22	—
"	56.0	2.18	1.870	—	2.20	—
"	61.1	2.12	1.869	—	2.19	—

263. Quarz ist ein gutes Beispiel dafür, wie sehr man sich bei der Interpretation der Berechnungen vor voreiligen Schlüssen hüten muss. Die vortreffliche Uebereinstimmung der Rubens'schen Messungen und Berechnungen könnte nämlich zunächst zu dem Schlusse verleiten, dass die Voraussetzungen der Formel (XI) beim Quarz zutreffen, dass also nur zwei Absorptionsgebiete

$\lambda_v = 103\,\mu\mu$ und $\lambda_r = 10\,\mu$ existiren, oder dass die übrigen so weit entfernt sind dass ihr Einfluss im betrachteten Gebiet von 0.199 bis 4.20 μ constant ist. Hiergegen spricht aber, dass die Dielectricitätsconstante [1]) 4.34 sehr verschieden von dem berechneten $\nu_\infty^2 = 3.46$ ist. Ferner wurden später folgende experimentelle Thatsachen gefunden.

Nichols [23] berechnet die Brechungsindices im Gebiet bis 8.05 μ aus den Fresnel'schen Reflexionsformeln, da die Absorption hier noch schwach genug ist, um die Anwendung dieser Formel zu gestatten. Die Berechnung liefert für jede Wellenlänge (quadratische Gleichung) zwei Werthe von ν und es lässt sich bis etwa 7.4 μ, wo ν ungefähr gleich 1 wird, entscheiden, welcher Werth der physikalisch richtige ist. Diese Werthe stimmen ziemlich gut mit den aus der Rubens'schen Curve nach Tabelle 24 extrapolirten Werthen überein.

Rubens und Aschkinass [2]) gelingt eine ähnliche Bestimmung der ν aus der Reflexion mit Hülfe von Reststrahlen anderer Substanzen für die Wellenlängen 51.2 und 61.1 μ. In diesem Gebiet wird Quarz wieder durchlässig und damit gelingt Rubens und Aschkinass eine wichtige Bestimmung des Brechungsindex für die Wellenlänge 56 μ nach der directen Methode der prismatischen Ablenkung. Die drei Werthe oberhalb 50 μ sind grösser als 2, die Werthe unterhalb 7.4 μ kleiner als 2, womit anomale Dispersion in der Umgebung des Absorptionsgebietes beim Quarz bewiesen wird. Alle diese Bestimmungen sind an senkrecht zur Achse geschnittenen Quarzplatten ausgeführt, und gelten somit für den ordentlichen Strahl.

Schliesslich ergiebt sich die Lage der Absorptionsstreifen nach der Reststrahlenmethode zu 8.50, 9.02 und 20.75 μ.

Aus der letzten Thatsache folgt, dass in Formel XI der Tabelle 24 das eine ultrarothe Glied mit der berechneten Wellenlänge ca. 10 μ in Wirklichkeit nur den combinirten Einfluss dieser drei experimentell gefundenen Streifen darstellte und zwar, wie die gute Uebereinstimmung der Formel beweist recht gut darstellte. Richtiger würde man handeln, wenn man drei ultrarothe Summenglieder mit den Wellenlängen der drei gemessenen Streifen einführen würde. Das erschwert die Rechnung aber ungemein. Rubens und Nichols (40) versuchen daher zunächst, ob Formel XI genügt, wenn man in dem ultrarothen Glied Werthe der Wellenlängen zwischen 8,5 μ und 9 μ einsetzt. Dies ist in keiner Weise zu erreichen, woraus folgt, dass der Einfluss des Streifens 20,75 μ schon unterhalb 4,2 μ stark genug ist, um Berücksichtigung zu erfordern. In der That gelingt es, Uebereinstimmung zu erzielen mit

---

1) Nach W. Schmidt, Drude's Ann. **11.** p. 121 (1903).

2) H. Rubens und Aschkinass, Die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin. Wied. Ann. **65.** p. 241—256 (1898). Isolirung langwelliger Wärmestrahlen durch Quarzprismen. Wied. Ann. **67.** p. 459—466 (1899).

zwei ultrarothen Summengliedern, das eine mit der Wellenlänge 20.75 μ, das andere mit der mittleren Wellenlänge 8,85 μ. Es wird also die Formel 2 der Tabelle 24 benutzt:

$$\nu^2 = \nu^2_\infty + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda^2_v} - \frac{M_{r_1}}{\lambda^2_{r_1} - \lambda^2} - \frac{M_{r_2}}{\lambda^2_{r_2} - \lambda^2}.$$

Zur Erleichterung der Rechnung setzen Rubens und Nichols in dieser Formel nicht nur die Constanten $\lambda_{r_1} = 8{,}85$ und $\lambda_{r_2} = 20{,}75$ als bekannt voraus, sondern verwenden auch die Ketteler'schen Constanten M_v und λ_v der Formel XI. Endlich wird wie auf pag. 487 oben zur Berechnung von ν^2_∞ aus dem Ketteler'schen a die Gleichung

$$\nu^2_\infty = a + \frac{M_{r_1}}{\lambda^2_{r_1}} + \frac{M_{r_2}}{\lambda^2_{r_2}}$$

gebildet. Die beiden übrigen Constanten M_{r_1} und M_{r_2} werden mit Benutzung der Wellenlängen 2,84 μ und 4,20 μ und der zugehörigen ν berechnet. Die Resultate finden sich in Tabelle 24, Columne 6 und 7, die zugehörigen Constanten am Kopf der Tabelle.

Wie wir sehen, sind die Fehler beider Formeln der Tabelle 24 im Gebiet 0.199 μ bis 4.2 μ in der (allein angegebenen) vierten Decimale dieselben. Zwischen 5 und 7 μ steigen die Differenzen erheblich an und sind für beide Formeln verschieden, merkwürdiger Weise aber geringer und ohne Gang für die unvollkommenere Formel (XI). Strenge Schlüsse lassen sich indessen bei der grossen Ungenauigkeit der aus Reflexionsbeobachtungen gewonnenen ν in diesem Gebiete nicht ziehen. Wir legen daher auf diesen Umstand kein Gewicht, wohl aber auf die Verschiedenheit der Constanten ν^2_∞. Für Formel 2) ist ν^2_∞ dem Werthe der Dilectricitätsconstanten 4,34 erheblich näher gerückt und dies ist zunächst der einzige Grund, der uns berechtigen kann, der Formel 2) der Tabelle vor 1) den Vorzug zu geben, solange wir nur das Gebiet 0,199 bis 4,2 μ im Auge haben.

Wenn wir aber das Gebiet oberhalb 50 μ hinzuziehen, ist die Ueberlegenheit von 2) evident. Sie wird es noch mehr in einer neuen Berechnung von Martens[1]). Dieser benutzt nur drei willkürliche Constanten, nämlich die experimentell ermittelte Dielectricitätsconstante 4.34 und zwei ultrarothe Streifen mit denselben Wellenlängen wie Rubens und Nichols. Die übrigen vier Constanten werden aus vier Curvenpunkten berechnet. Das Resultat giebt die Tabelle 25. ν^2_∞ ist zu 4,34048 statt 4,34 angesetzt, um guten Anschluss zu erzielen. Die ν im Ultraviolett und im sichtbaren Gebiet sind von Martens selbst bestimmt.

1) Winkelmann's Handbuch der Physik. II. Aufl. Bd. 6. p. 622 (1906).

Tabelle 25.

Dispersion des ordentlichen Strahls im Quarz, berechnet nach Formel 2) der Tabelle 24 von Martens (Winkelmann's Handbuch der Physik, II. Aufl. Bd. 6).

$\nu_{\infty}^2 = 4.34048$; $M_{r_1} = 47.391$; $M_{r_2} = 592.97$;
$M_v = 0.010536$; $\lambda_{r_1}^2 = 78.22$; $\lambda_{r_2}^2 = 430.56$;
$\lambda_v^2 = 0.011015$;
($\lambda_v = 0.10495$).

Beobachter	λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ	Beobachter	λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ
Martens	0.185 μ	1.67571	1.67570	— 1	Rubens	1.160 μ	1.5329	1.5331	+ 2
„	0.198	1.65087	1.65092	+ 5	Carvallo	1.5414	1.5278	1.5281	+ 3
„	0.219	1.62490	1.62494	+ 4	Carvallo	2.1719	1.5180	1.5184	+ 4
„	0.231	1.61395	1.61395	0	Rubens	2.84	1.5039	1.5043	+ 4
„	0.257	1.59620	1.59610	— 10	Rubens	4.20	1.4569	1.4571	+ 2
„	0.340	1.56747	1.56736	— 11	Nichols	5.00	1.412	1.415	+ 30
„	0.394	1.55846	1.55839	— 7	Nichols	6.45	1.274	1.234	— 400
„	0.467	1.55102	1.55103	+ 1	Absorptionsgebiet				
„	0.508	1.54822	1.54826	+ 4					
„	0.589	1.54424	1.54432	+ 8	Rubens	51.2	2.46	2.15	
„	0.656	1.54189	1.54200	+ 11	und	56.0	2.18	2.14	
„	0.768	1.53903	1.53920	+ 17	Aschkinass	61.1	2.12	2.13	

Die Figur 35 entnehmen wir einer Arbeit von Rubens[1]), der nach einem Vorschlage von Lord Rayleigh[2]) statt λ die $\log\lambda$ als Abscissen gewählt hat. Dies Verfahren hat den Vorzug, die Curve bis ins weiteste Ultraroth auf einem Blatt zusammenzudrängen, ohne dass die Uebersichtlichkeit für kurze Wellenlängen wesentlichen Schaden litte. Die Curve ist mit den nach Gleichung 1) der Tabelle 24 berechneten Werthen construirt. Die beobachteten Werthe sind durch Punkte markirt.

Fig. 36 gibt die Dispersion des Quarz in etwas grösserem Maassstab bis 7 μ.

264. Steinsalz. Messungen sind ausgeführt im Ultraroth von Julius (14), Langley (16) Rubens (31, 33, 36, 38), Rubens und Snow (32), Paschen (26), Rubens und Nichols (40, 41, 43), Rubens und Trowbridge (39, 42), im Ultraviolett von Martens (17, 18, 19), Joubin (13) und Borel (1).

Rubens (33) zeigt zunächst, dass Formel (XIII) ausreicht bis zur Wellenlänge 8,95 μ, selbst wenn man, wie Ketteler es gethan hat, die Constanten nur aus den damals vorliegenden Langley'schen Beobachtungen (16) im Intervall 0,434 bis 5,3 μ bestimmt und für höhere Wellenlängen extrapolirt. Daraus folgt, dass Steinsalz einen ultrarothen Absorptionsstreifen entweder nur bei sehr grossen Wellenlängen, oder überhaupt nicht hat.

1) H. Rubens, Le spectre infrarouge. Rapp. du congres international de Physique, II, p. 141—174 (1900). Paris 8°, Gauthier-Villars.

2) Lord Rayleigh, Nat. 27. p. 559 (1883).

Später erweitern Rubens und Nichols [40, 41, 43] das experimentelle Gebiet bis **22,3 μ.** Nunmehr erweist sich die Formel (XIII) in diesem Gebiet als **unzulänglich**, aber Formel (XII) genügt, wie aus Tabelle 26 hervorgeht.

Tabelle 26.

Dispersion des Steinsalzes, berechnet nach Formel (XII) und (XIII) von Rubens und Nichols [40].

$a = 5.1790$; $M_v = 0.018496$; $M_r = 8977.0$; $\lambda_v^2 = 0.01621\,\mu$; $\lambda_r^2 = 3149.3\,\mu$.

λ	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber. (XII)}}$	$\nu_{\text{ber. (XIII)}}$
0.434 μ	1.5607	1.5606	1.5606
0.589	1.5441	1.5441	1.5441
8.67	1.5030	1.5030	1.5030
20.57	1.3735	1.3735	1.3926
22.30	1.340	1.3403	1.3679

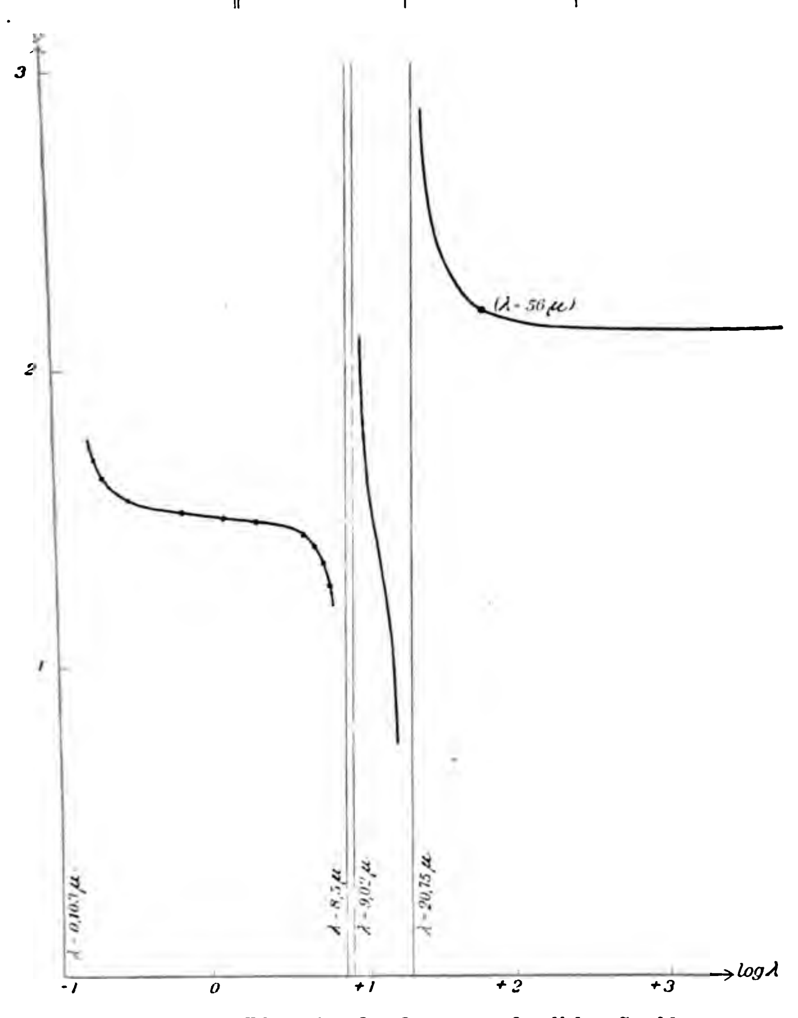


Fig. 35. Dispersion des Quarzes (ordentlicher Strahl).

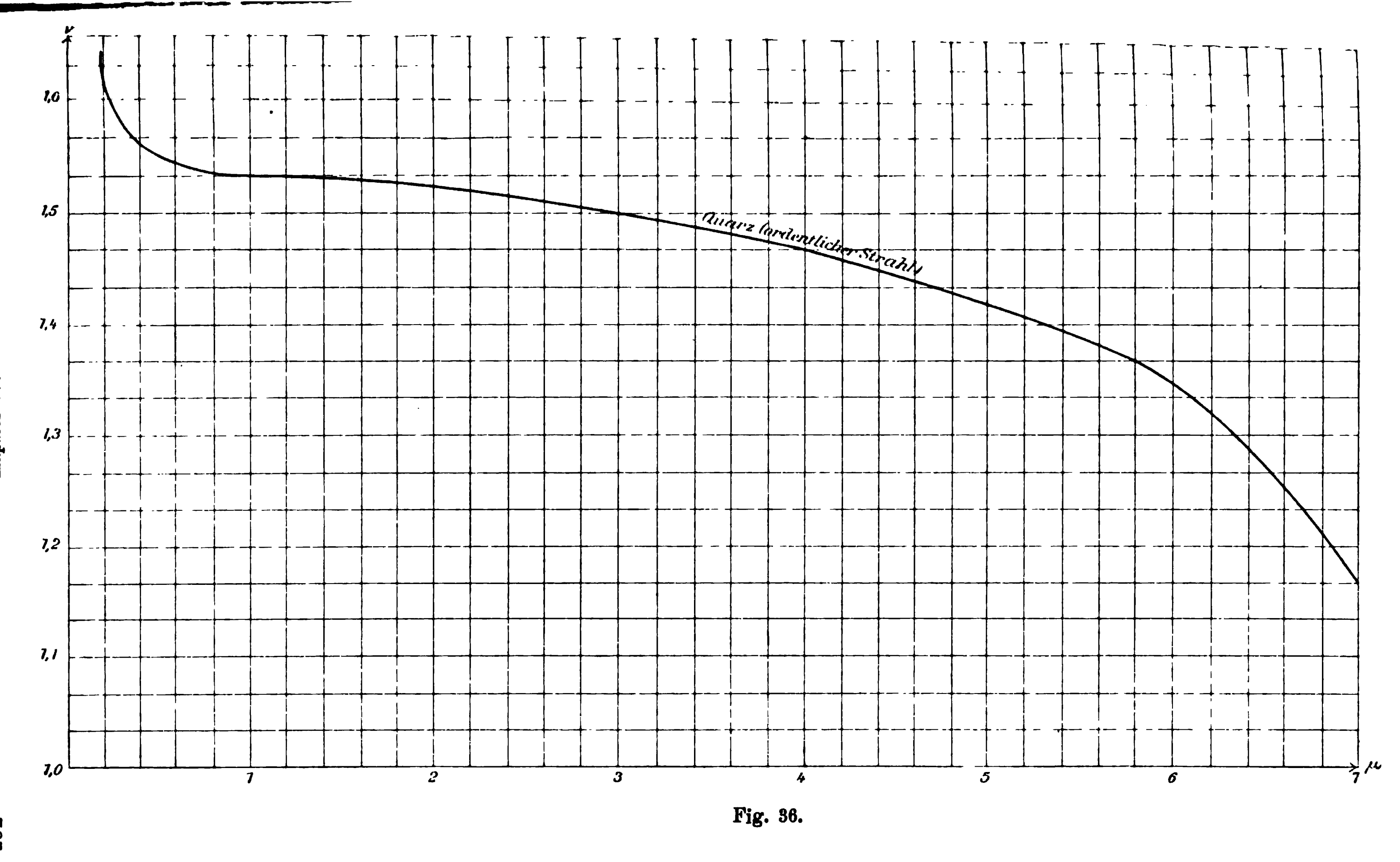


Fig. 36.

Daraus ergiebt sich ein ultrarother Streifen bei $\sqrt{3149.3} = 56,1\,\mu$. Aus Reststrahlenmessungen hat sich nun in der That (vgl. § 334) ein Streifen bei $51,2\,\mu$ ergeben. Der Absorptionsstreifen im Ultraviolett berechnet sich zu $127\,\mu\mu$.

265. Martens [17, 18, 19] erweitert die experimentelle Curve bis ins äusserste Ultraviolett. Er findet, dass die Gesammtcurve sich nur dann befriedigend darstellen lässt, wenn man im Ultraviolett zwei Absorptionsstreifen und im Ultraroth ebenfalls mehrere Streifen annimmt. Er benutzt darum die Form (XVII) und setzt darin nur die Constante $\lambda_{r_1} = 51,2\mu$ als bekannt voraus. Die sieben anderen Constanten werden aus sieben Punkten der Curve berechnet; sie sind am Kopf der Tabelle 27 angegeben. Martens [19] hat später gefunden, dass seine ν im sichtbaren und ultravioletten Gebiet um etwa 20 Einheiten der fünften Decimale zu klein sind, vermuthlich infolge Verwendung grosser Prismen mit nicht genügend ebenen Flächen (beim Steinsalz bekanntlich sehr schwer zu erreichen). Eine Neuberechnung der Curve mit den neuen ν-Werthen würde nur die Constanten der ultravioletten Streifen ein wenig verändern.

Tabelle 27.

Dispersion des Steinsalzes, nach Martens [18].

$$\text{Formel: } \nu^2 = a + \frac{D_{v_1}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda^2_{v_1}} + \frac{D_{v_2}\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda^2_{v_2}} - \frac{D_{r_1}\lambda^2}{\lambda^2_{r_1} - \lambda^2} - e\lambda^2.$$

$a = 1.155992$; $e = 0.000309178$;
$D_{v_1} = 0.855461$; $\lambda_{v_1} = 0.110725\,\mu$;
$D_{v_2} = 0.317791$; $\lambda_{v_2} = 0.156320\,\mu$;
$D_{r_1} = 1.620760$; $\lambda_{r_1} = 51.2000\,\mu$;
$\nu^2_\infty = 3.96$; $\varepsilon = 6.29_{\text{beob.}}$ [1])

Beobachter	λ	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Δ	λ	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Δ
Martens	0.185 μ	1.89332	1.89331	— 1	0.308	1.60187	1.60186	— 1
"	0.186	1.88558	1.88554	— 4	0.312	1.59954	1.59951	— 3
"	0.193	1.82809	1.82813	+ 4	0.340	1.58601	1.58599	— 2
"	0.197	1.80254	1.80252	— 2	0.358	1.57916	1.57916	0
"	0.198	1.79580	1.79585	+ 5	0.394	1.56889	1.56892	+ 3
"	0.200	1.79016	1.79014	— 2	0.410	1.56530	1.56535	+ 5
"	0.204	1.76948	1.76951	+ 3	0.434	1.56072	1.56076	+ 4
"	0.208	1.75413	1.75414	+ 1	0.441	1.55947	1.55948	+ 1
"	0.211	1.74355	1.74355	0	0.467	1.55554	1.55555	+ 1
"	0.214	1.73221	1.73218	— 3	0.486	1.55317	1.55321	+ 4
"	0.219	1.71711	1.71715	+ 4	0.508	1.55071	1.55071	0
"	0.224	1.70516	1.70514	— 2	0.533	1.54829	1.54830	+ 1
"	0.231	1.68840	1.68842	+ 2	0.546	1.54724	1.54726	+ 2
"	0.242	1.66699	1.66696	— 3	0.560	1.54607	1.54611	+ 4
"	0.250	1.65541	1.65541	0	0.589	1.54413	1.54411	— 2
"	0.257	1.64604	1.64605	+ 1	0.627	1.54185	1.54186	+ 1
"	0.263	1.63904	1.63900	— 4	0.643	1.54105	1.54105	0
"	0.267	1.63417	1.63416	— 1	0.656	1.54047	1.54046	— 1
"	0.274	1.62987	1.62689	+ 2	0.670	1.53982	1.53982	0
"	0.281	1.62083	1.62082	— 1	0.768	1.53644	1.53642	— 2
"	0.291	1.61309	1.61307	— 1				

1) H. Starke. Wied. Ann. **60**. p. 641 (1897).

Beobachter	λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ
Rubens u. Snow	0.790	1.5358	1.5358	0
Rubens	0.840	1.5345	1.5346	+1
"	0.955	1.5323	1.5326	+3
Langley	1.1420	1.5306	1.5304	−2
Rubens u. Snow	1.277	1.5293	1.5294	+1
Langley	1.4874	1.5284	1.5282	−2
Rubens	1.761	1.5271	1.5272	+1
Langley	1.7670	1.5274	1.5272	−2
Rubens	2.35	1.5255	1.5256	+1
Langley	2.6505	1.5249	1.5249	0
"	3.1104	1.5240	1.5238	−2
Rubens	3.34	1.5233	1.5233	0
Langley	3.6288	1.5228	1.5226	−2
Rubens	4.01	1.5216	1.5216	0
Langley	4.1230	1.5215	1.5213	−2
Rubens	4.65	1.5197	1.5198	+1
"	5.22	1.5180	1.5181	+1
"	5.79	1.5159	1.5160	+1
Langley	6.4790	1.5134	1.5134	0
Rubens	6.78	1.5121	1.5121	0
"	7.22	1.5102	1.5102	0
"	7.59	1.5085	1.5084	−1
"	8.04	1.5064	1.5062	−2
"	8.67	1.5030	1.5028	−2
Rubens u. Trowbridge	9.95	1.4951	1.4951	0
"	11.88	1.4805	1.4810	+5
"	13.96	1.4627	1.4625	−2
"	15.89	1.4410	1.4417	+7
"	17.93	1.4149	1.4154	+5
Rubens u. Nichols	20.57	1.3735	1.3735	0
"	22.3	1.3403	1.3402	−1
Rubens u. Aschkinass	51.2	metallische Reflexion beobachtet		
Martens	87.0	metallische Reflexion berechnet		

Aus (XVII) ergiebt sich, wenn man die Dielectricitätsconstante des Steinsalzes zu 6,29 annimmt, und ferner annimmt, dass das Glied — $e\lambda^2$ von nur einem weiteren ultrarothen Streifen herrühre, die Wellenlänge dieses Streifens zu

$$\lambda_{r_2} = \frac{\varepsilon - (a + \Sigma D)}{e} = 87\ \mu.$$

Es ist von Interesse, mittelst der Formel (XVII) auch die Brechungsindices unterhalb 185 $\mu\mu$ zu berechnen. Martens erhält

λ	$\nu_{ber.}$
0 $\mu\mu$	1.075
75	0.579
110	Absorptionsstreifen
120	2.541
148	0.591
156	Absorptionsstreifen

Mit diesen und einigen weiteren Werthen, und mit den in der Tabelle 27 angegebenen beobachteten ν entwirft Martens die sehr instructive Fig. 37, in der die beobachteten ν oberhalb 185 $\mu\mu$ durch kleine Kreise, die berechneten unterhalb 185 $\mu\mu$ durch Kreuze bezeichnet sind. Innerhalb der Absorptionsgebiete ist der Verlauf der Curve als stetig angenommen. Der Werth ν nahe gleich 1 für $\lambda = o$ macht wahrscheinlich, dass die Formel (XVII) annähernd richtig die Verhältnisse darstellt.

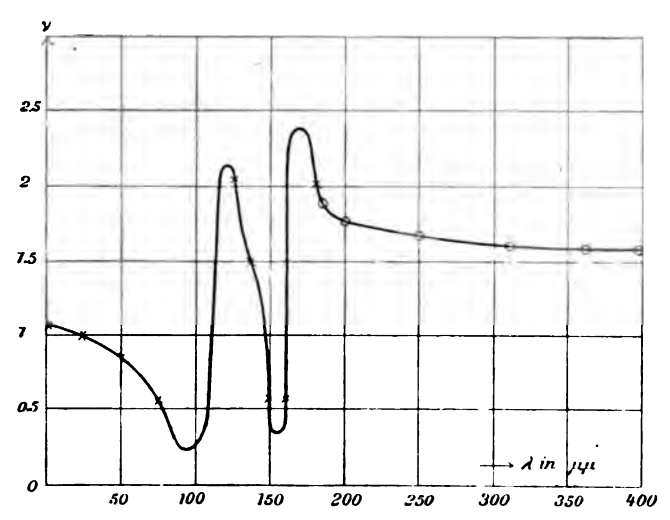


Fig. 37. Dispersion des Steinsalzes im Ultraviolett.

Eine Zeichnung der Dispersionscurve und der Durchlässigkeit einer 1 cm dicken Platte geben Fig. 33, 34.

266. Sylvin. Messungen im Ultraroth stammen von Rubens [33, 36], Rubens und Snow [32], Rubens und Trowbridge [42], Rubens und Nichols [40], Trowbridge [48], im Ultraviolett von Martens [17, 18, 19].

Zuerst findet Rubens [33, 36] gute Uebereinstimmung von Formel (XIII) bis 7,03 μ. Später erweitern Rubens und Nichols [40] das experimentelle Gebiet bis 22,5 μ, und finden, wie beim Steinsalz, dass die Formel hier nicht mehr ausreicht, und die vollständigere Form (XII) genommen werden muss, wie die Tabelle 28 zeigt.

Tabelle 28.

Dispersion des Sylvins, berechnet nach Formel (XII) und (XIII).

Nach Rubens und Nichols [40].

$a = 4.5531$; $M_v = 0.0150$; $M_r = 10747$; $\lambda_v^2 = 0.0234$; $\lambda_r^2 = 4.5171$.

λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$ (XII)	$\nu_{ber.}$ (XIII)
0.434 μ	1.5048	1.5048	1.5048
0.589	1.4900	1.4899	1.4899
7.08	1.4653	1.4653	1.4654
20.60	1.3882	1.3882	1.3948
22.5	1.369	1.3688	1.3789

Daraus ergiebt sich die Wellenlänge des ultrarothen Streifens gleich 67 μ, die des ultravioletten gleich 153 $\mu\mu$. Mittelst der Reststrahlenmethode ergiebt sich in der That der ultrarothe Streifen bei 61,1 μ.

Martens [17, 18] erweitert die experimentelle Curve bis ins äusserste Ultraviolett und zeigt, dass sie sich in ihrem ganzem Verlauf befriedigend darstellen lässt, wenn man im Ultraviolett zwei, im Ultraroth einen Streifen annimmt, also die Formel XVII ohne das Glied — $e\lambda^2$ schreibt:

$$\nu^2 = a + \frac{D_{v_1}\lambda^2}{\lambda^2-\lambda^2_{v_2}} + \frac{D_{v_2}\lambda^2}{\lambda^2-\lambda^2_{v_2}} - \frac{D_r\lambda^2}{\lambda_r^2-\lambda^2},$$

und darin die Constante $\lambda_r = 61{,}1\ \mu$ als bekannt setzt. Das Resultat zeigt Tabelle 29.

Tabelle 29.

Dispersion des Sylvins, nach Martens [18].

$$\text{Formel:}\quad \nu^2 = a + \frac{D_{v_1}\lambda^2}{\lambda^2-\lambda^2_{v_1}} + \frac{D_{v_2}\lambda^2}{\lambda^2-\lambda^2_{v_2}} + \frac{D_r\lambda^2}{\lambda_r^2-\lambda^2};$$

$a = 1.25841$; $\lambda_{v_1} = 0.115265\,\mu$;
$D_{v_1} = 0.672011$; $\lambda_{v_2} = 0.160730\,\mu$
$D_{v_2} = 0.244603$; $\lambda_r = 61.10000\,\mu$;
$D_r = 1.93343$.

$\nu^2_{\infty} = a + \Sigma D = 4.108$; $\varepsilon = 4.94$ beob.[1])

Beobachter	λ in μ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ	λ in μ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ
Martens	0	—	1.177	—	0.274	1.56380	1.56380	0
"	0.080	—	0.716	—	0.281	1.55830	1.55831	+1
"	0.114	metall. Reflexion ber.			0.291	1.55134	1.55134	0
"	0.125	—	2.240	—	0.308	1.54130	1.54129	−1
"	0.152	—	0.831	—	0.312	1.53920	1.53920	0
"	0.160,7	metall. Reflexion ber.			0.340	1.52720	1.52716	−4
"	0.185	1.82704	1.82704	0	0.358	1.52109	1.52111	+2
"	0.186	1.81847	1.81846	±1	0.394	1.51213	1.51209	−4
"	0.193	absorbirt			0.410	1.50901	1.50896	−5
"	0.197	1.73114	1.73111	−3	0.434	1.50497	1.50492	−5
"	0.198	1.72432	1.72437	+5	0.441	1.50384	1.50379	−5
"	0.200	1.71864	1.71862	−2	0.467	1.50038	1.50036	−2
"	0.204	1.69811	1.69811	0	0.486	1.49835	1.49832	−3
"	0.208	1.68302	1.68304	+2	0.508	1.49614	1.49613	−1
"	0.211	1.67275	1.67274	−1	0.533	1.49404	1.49403	−1
"	0.214	1.66182	1.66178	−4	0.546	1.49313	1.49312	−1
"	0.219	1.64739	1.64741	+2	0.560	1.49212	1.49212	0
"	0.224	1.63606	1.63603	−3	0.589	1.49038	1.49038	0
"	0.231	1.62037	1.62033	−4	0.627	1.48841	1.48843	+2
"	0.242	1.60041	1.60040	−1	0.643	1.48771	1.48772	+1
"	0.250	1.58973	1.58916	+3	0.656	1.48721	1.48721	0
"	0.257	1.58119	1.58120	+1	0.670	1.48663	1.48665	+2
"	0.263	1.57477	1.57478	+1	0.768	1.48374	1.38371	−3
"	0.267	1.57083	1.57038	0				

1) H. Starke, Wied. Ann. 60. p. 641 (1897).

Beobachter	λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ
Rubens u. Snow	0.845	1.4823	1.4821	—2
"	0.893	1.4813	1.4813	0
Rubens	0.940	1.4809	1.4806	—3
Rubens u. Snow	0.944	1.4806	1 4805	—1
Trowbridge	0.982	1.4802	1.4801	—1
Rubens u. Snow	1.003	1.4799	1.4798	—1
"	1.070	1.4793	1.4792	—1
"	1.145	1.4786	1.4785	—1
Trowbridge	1.179	1.4780	1.4783	+3
"	1.473	1.4770	1.4768	—2
Rubens	1.584	1.4765	1.4764	—1
Trowbridge	1.768	1.4760	1.4759	—1
Rubens	2.23	1.4749	1.4749	0
Trowbridge	2.947	1.4742	1.4738	—4
Rubens	3.2	absorbirt	—	—
Trowbridge	4.125	1.4721	1.4721	0
"	4.714	1.4711	1.4711	0
Rubens	4.81	1.4709	1.4709	0
Trowbridge	5.137	1.4706	1.4703	—3
"	5.304	1.4699	1.4700	+1
"	5.471	1.4699	1.4696	—3
"	5.893	1.4688	1.4688	0
Rubens	5.95	1.4686	1.4687	+1
Trowbridge	6.482	1.4678	1.4674	—4
"	7.080	1.4660	1.4660	0
Rubens	7.2	absorbirt	—	—
Trowbridge	7.661	1.4645	1.4644	—1
"	8.840	1.4606	1.4608	+2
"	9.006	1.4603	1.4602	—1
Rubens u. Trowbridge	10.01	1.4565	1.4567	+2
Trowbridge	10.193	1.4549	1.4560	+11
"	11.197	1.4522	1.4519	—3
Rubens u. Trowbridge	14.14	1.4362	1.4373	+11
"	18.10	1.4108	1.4104	—4
Rubens u. Nichols	20.60	1.3882	1.3882	0
"	22.50	1.3692	1.3681	—11
Martens	40.0	—	0.855	—
Rubens u. Aschkinass	61.1	metall. Reflexion beobachtet		
Martens	72.0	—	3.009	—
"	ca. 100	metall. Reflexion wahrscheinlich		
Starke	∞	2.223	—	—

Die Uebereinstimmung in dem grossen Bereich 0,185—22,5 μ ist wieder vortrefflich. Theoretisch müsste

$$4{,}108 = a + \Sigma D = \text{Dielectricitätsconstante } \varepsilon$$

sein. In Wirklichkeit ist die Dielectricitätsconstante gemessen zu 4,94. Es ist darum anzunehmen, dass ausser dem einen angenommenen ultrarothen Streifen noch andere bei grösserer Wellenlänge vorhanden sein müssen, deren

Einfluss aber, entsprechend der geringen Differenz $\varepsilon - (a + \Sigma D)$, kleiner ist als beim Steinsalz. Die Hinzunahme eines weiteren Gliedes $- e\lambda^2$ wird darum nöthig sein, wenn man die Curve auf noch grössere Wellenlängen ausdehnen will.

Nach Rubens [33] hat Sylvin bei 3,23 μ und 7,23 μ, und nach Martens [18] bei 193 $\mu\mu$ sehr scharfe Absorptionsstreifen. Aus der Lage von 3,23 μ im prismatischen Spectrum bestimmen Rubens [33] und Trowbridge [48] den zugehörigen Brechungsindex übereinstimmend zu 1,4727, was indessen nicht in die berechnete Curve hineinpasst. Wenn die Messung richtig ist, hätten wir hier einen hübschen Fall anomaler Dispersion, in unmittelbarer Nähe des Streifens hervorgerufen. Dass der Einfluss dieses und der anderen Streifen sich nicht weit in die Ferne erstreckt, sieht man an dem im übrigen ungestörten Lauf der Curve.

Die Dispersion von Sylvin ist in ihrem ganzen Verlaufe der von Steinsalz sehr ähnlich. Martens nimmt daher, analog dem Streifen 87 μ für Steinsalz, einen Streifen ca. 100 μ für Sylvin als wahrscheinlich an. Eine Zeichnung der Dispersionscurve und der Durchlässigkeit einer 1 cm dicken Platte geben Fig. 33, 34.

267. Kalkspath. Auch am Kalkspath hat Carvallo [7,8] sehr sorgfältige Messungen angestellt und wie beim Quarz mit den aus der fünfconstantigen Formel

$$\frac{1}{\nu^2} = El^2 + Fl^4 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4}$$

berechneten Werthen verglichen. Wie Tabelle 30 zeigt, ist die Uebereinstimmung im sichtbaren Gebiet für die mit dem Auge beobachteten Werthe auf die fünfte Decimale, für die mit dem Bolometer gemessenen auf 1 bis 2 Einheiten der fünften Decimale genau. Vgl. ferner Fig. 38.

Tabelle 30.

Dispersionscurve des ordentlichen (ν_o) und ausserordentlichen (ν_a) Strahls im Kalkspath nach Carvallo [7].

$$\text{Formel: } \frac{1}{\nu^2} = El^2 + Fl^4 + A - \frac{B}{l^2} - \frac{C}{l^4}.$$

Ordentlicher Strahl:		Ausserordentlicher Strahl:	
A	0.370932	A	0.457753
E	0.005154	E	0.001134
F	0.000295	F	0.0000012
B	0.001003	B	0.000835
C	0.00000050	C	0.00000084

Bolometer-Beobachtungen.

λ	ν_o beob.	ν_o ber.	Δ	ν_a beob.	ν_a ber.	Δ
0.61567 μ				1.485667	1.485677	−10
0.63368				1.485200	1.485200	0
0.65286				1.484722	1.484718	−4
0.6731				1.484283	1.484283	0
0.6950	1.652581	1.652578	−3	1.483834	1.483836	+2
0.7185	1.651581	1.651588	+7	1.483396	1.483397	+1
0.7435	1.650611	1.650620	+9	1.482976	1.482966	−10
0.7711	1.649650	1.649637	−13	1.482566	1.482561	−5
0.8007	1.648687	1.648670	−17	1.482156	1.482151	−5
0.8325	1.647724	1.647716	−8	1.481756	1.481753	−3
0.8671	1.646759	1.646752	−7	1.481365	1.481362	−3
0.9047	1.645784	1.645787	+3	1.480984	1.480980	−4
0.9460	1.644800	1.644810	+10	1.480602	1.480602	0
0.9914	1.643798	1.643803	+5	1.480221	1.480226	+5
1.0417	1.642762	1.642761	−1	1.478849	1.479851	+2
1.0973	1.641675	1.641673	−2	1.479477	1.479478	+1
1.1592	1.640511	1.640519	+8	1.479096	1.479099	+3
1.2288	1.639262	1.639269	+7	1.478704	1.478716	+12
1.3070	1.637894	1.637897	+3	1.478312	1.478318	+6
1.3958	1.636366	1.636359	−7	1.477891	1.477897	+6
1.4972	1.634571	1.634594	+23	1.477441	1.477447	+6
1.6146				1.476950	1.476951	+1
1.7487				1.476381	1.476390	+9
1.9085				1.475733	1.475728	−5
2.0998				1.474919	1.474920	+1
2.3243				1.473918	1.473922	+4

Beobachtungen mit dem Auge.

λ	ν_o beob.	ν_o ber.	Δ	ν_a beob.	ν_a ber.	λ
0.5350 μ	1.662671	1.662672	+1	1.488421	1.488421	0
0.5893	1.658369	1.658367	−2	1.486449	1.486450	+1
0.6708	1.653688	1.653688	0	1.484331	1.484331	0
0.7680	1.649741	1.649747	+6	1.481607	1.481607	0

Später erweitert Carvallo [8] die experimentelle Curve bis zum Beginn der Absorption im entfernten Ultraviolett 0.2144μ, wo übrigens auch Sarasin schon Messungen angestellt hatte. Es zeigt sich Folgendes:

1) Ausserordentlicher Strahl. Die Formel der Tabelle 30 genügt auch in diesem Gebiet, wenn man an den Constanten B und C, die ja besonders im Ultraviolett von Einfluss sind, eine kleine Aenderung anbringt, und sie setzt

$$B = 0.00083442$$
$$C = 0.00000096.$$

Der Verlauf der Curve im sichtbaren und ultrarothen Theil wird durch diese Aenderung nur unmerklich berührt. Tab. 31 enthält einige der Resultate.

Tabelle 31.

Dispersion des ausserordentlichen Strahls im Kalkspath für das Ultraviolett. Formel wie in Tabelle 30. Constanten B und C etwas verändert (nach Carvallo [S]).

λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ
0.643850 μ	1.48492	1.48495	— 3
0.537902	1.48828	1.48831	— 3
0.508585	1.48960	1.48963	— 3
0.27486	1.52270	1.52272	— 2
0.257305	1.53016	1.53020	— 4
0.231289	1.54557	1.54560	— 3
0.214439	1.55995	1.55998	— 3

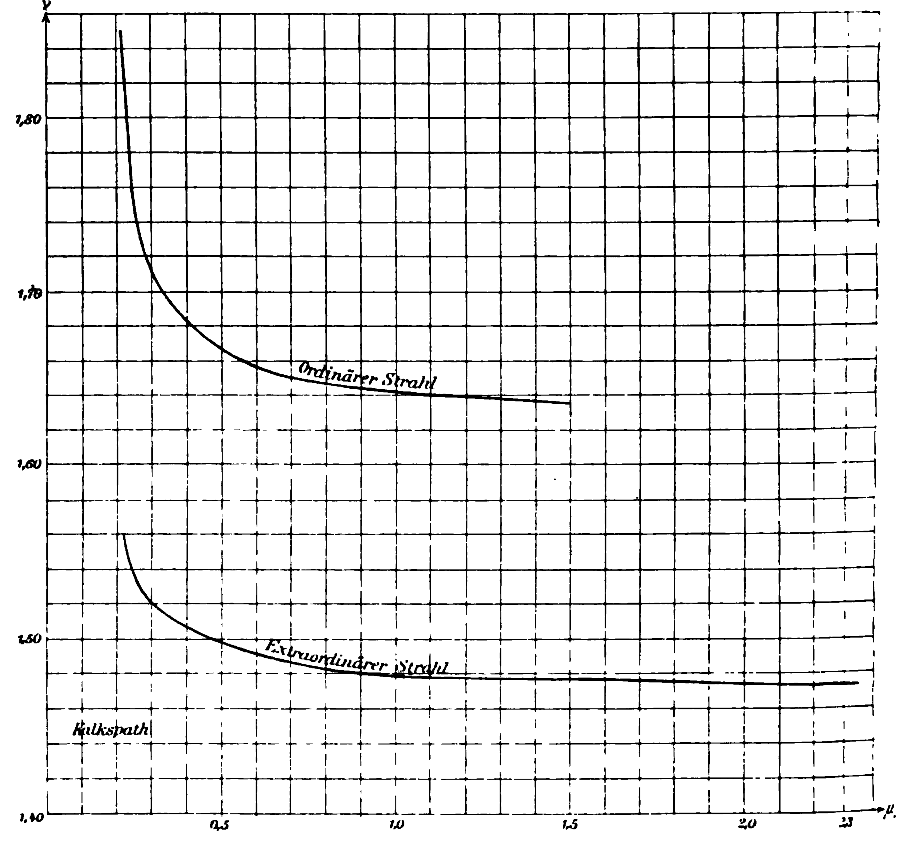


Fig. 38.

Die Uebereinstimmung ist vorzüglich, bis auf eine nahezu constante Differenz von 3 Einheiten der fünften Decimale, die Carvallo dadurch erklärt, dass die früheren Messungen einen anderen Werth des Brechungsindex für die D-linie bei einer wahrscheinlich etwas anderen Temperatur zum Ausgangspunkt hatten. Ein Grad Celsius macht einen Fehler von einer Einheit der fünften Decimale aus.

Auch die Formel

$$\nu^2 = a + \frac{M_r}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - e\lambda^2 - f\lambda^4$$

mit den Constanten

$$\begin{aligned} f &= -0.000012 \\ e &= -0.002477 \\ a &= +2.184833 \\ M_v &= +0.008720 \\ \lambda_r^2 &= +0.011256 \quad (\lambda_r = 0.106\,\mu) \end{aligned}$$

schliesst sich den Beobachtungen im ganzen Gebiet mit gleicher Genauigkeit an. Zahlenwerthe theilt Carvallo leider nicht mit. Die Wellenlänge des ultrarothen Streifens ist:

$$\lambda_r = \sqrt{\frac{e}{f}} = 14{,}4\,\mu.$$

2) Ordentlicher Strahl. Die Beobachtungen werden durch die fünfconstantige Formel nicht genügend dargestellt und es lässt sich zeigen, dass auch durch andere Werthe der Constanten kein besseres Resultat erzielt werden kann. Eine Betrachtung ähnlich wie bei Paschen (vgl. § 258) lehrt, dass die Hinzunahme eines Gliedes $\frac{D}{l^6}$ nothwendig ist, und damit wird nun in der That voller Erfolg erzielt, wie Tabelle 32 zeigt.

Tabelle 32.

Dispersion des ordentlichen Strahls im Kalkspath bis ins äusserste Ultraviolett (nach Carvallo [8]).

Formel: $\frac{1}{\nu^2} = Fl^4 + El^2 + A + \frac{B}{l^2} + \frac{C}{l^4} + \frac{D}{l^6}$;

A . . . . + 0.370932
B . . . . — 0.000999
C . . . . — 0.00000093
D . . . . + 0.0000000040
E . . . . + 0.005154
F . . . . + 0.000295

	λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ
Cd 9	0.361294 μ 0.361051	1.69319	1.69321	— 2
Cd 10	0.346767 0.346624	1.69834	1.69837	— 3
Cd 17	0.27486	1.74153	1.74153	0
Cd 18	0.257305	1.76054	1.76050	+ 4
Cd 23	0.231289	1.80251	1.80255	— 4
Cd 24	0.226507	1.81300	1.81296	+ 4
Cd 25	0.219461	1.83090	1.83087	+ 3
Cd 26	0.214439	1.84580	1.84583	— 3

Auch die Sellmeier'sche Formel soll sich ebensogut anschliessen, wenn man ein zweites ultraviolettes Summenglied hinzunimmt, die Formel also schreibt

$$\nu^2 = a + \frac{M_{v_1}}{\lambda^2 - \lambda^2_{v_1}} + \frac{M_{v_2}}{\lambda^2 - \lambda^2_{2}} - e\lambda^2 - f\lambda^4.$$

Die Berechnungen und Constanten hat Carvallo leider wiederum nicht mitgetheilt.

Die Carvallo'schen Bestimmungen gehen bis an die Grenze des mit heutigen Hülfsmitteln Erreichbaren. Die sechste Decimale für den Brechungsindex ist schon bei Beobachtung mit dem Auge schwierig zu erreichen. Bei bolometrischen Messungen hat ihre Angabe sehr wenig Werth. Ausserdem setzt die Genauigkeit der Carvallo'schen Beobachtungen eine Genauigkeit der Wellenlänge bis zur vierten Decimale voraus, die aber wohl sicher gestellt ist. Wir dürfen darum die Uebereinstimmung von Beobachtung und Rechnung bis auf eine Einheit der fünften Decimale im Durchschnitt annehmen. Im sichtbaren Spectrum ist die Genauigkeit noch grösser, im unsichtbaren geringer.

Die Dispersion des Kalkspaths ist später noch einmal von Gifford [12] und Martens [18] bestimmt worden. Martens giebt nur an, dass für den ausserordentlichen Strahl aus Formel III die Wellenlänge des ultravioletten Streifens sich zu 106 $\mu\mu$ berechne, in Uebereinstimmung mit Carvallo. Die Reststrahlenmethode ergiebt im Ultraroth die Absorptionsstreifen 6,69, 11,41, und 29,4 μ. Diese lassen sich aber erst dann zu einer Berechnung verwerthen, wenn ihre Zugehörigkeit zum ausserordentlichen bezw. ordentlichen Strahl festgestellt ist. Mit Martens kann man aber schliessen: da die Curve des ausserordentlichen Strahls im Ultraroth nur eine geringe, die des ordentlichen Strahls eine sehr starke Neigung hat, gehört vermuthlich der Streifen 6.69 zum ordentlichen Strahl. Der aus Carvallo's Messungen folgende Streifen 14,4 μ für den ausserordentlichen Strahl könnte möglicher Weise den wirklichen Streifen 11,41, oder den combinirten Einfluss von diesem und von 29,4 bedeuten.

Martens macht darauf aufmerksam, dass die Brechungsindices des ordentlichen Strahls merkwürdiger Weise im ganzen sichtbaren und ultravioletten Gebiet um eine nahezu constante Zahl grösser sind, als die des Steinsalzes für dieselbe Wellenlänge; die Differenz variirt nur von 0,11265 bis 0,11489. Aus dieser Parallelität der Curven kann man vielleicht schliessen, dass Kalkspath ähnliche Absorptionsgebiete im Ultraviolett hat, wie Steinsalz, und ihre Lage bei 110 bezw. 156 μ vermuthen.

Es sei noch bemerkt, dass Merritt[1]) gefunden hat:

---

1) Vergl. Band III, p. 384.

1. Ordentlicher Strahl: Absorptionsmaxima bei 2,44, 2,74, 3,4, 4,0, 4,6 μ und grossen Wellen.
2. Ausserordentlicher Strahl: Absorptionsmaxima bei 3,28, 3,75, 4,66 und oberhalb 5,5 μ.

268. Wasser. Messungen stammen im Ultraviolett und im Sichtbaren von Simon [46] und Flatow [10], im Ultraroth von Rubens [31]. Flatow berechnet mittelst Gleichung (XIII) die Tabelle 33.

Tabelle 33.

Dispersion des Wassers bei 20° C (nach Flatow [10]).

Formel: $$\nu^2 = a + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - e\lambda^2.$$

$a = 1.37512$; $D_v = 0.38850$; $e = 0.013414$; $\lambda_v = 0.12604$; ε (experimentell) $= 80$.

λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ
0.214	1.40440	1.40440	0
0.219	1.39925	1.39931	+ 6
0.226	1.39299	1.39307	+ 8
0.231	1.38920	1.38932	+ 12
0.242	1.38144	1.38159	+ 15
0.257	1.37384	1.37390	+ 6
0.267	1.36944	1.36944	0
0.274	1.36676	1.36671	− 5
0.308	1.35710	1.35708	− 2
0.340	1.35082	1.35085	+ 3
0.361	1.34776	1.34780	+ 4
0.394	1.34403	1.34402	− 1
0.441	1.34018	1.34014	− 4
0.467	1.33852	1.33848	− 4
0.480	1.33786	1.33781	− 5
0.533	1.33535	1.33532	− 3
0.589	1.33336	1.33336	0

Der grosse Werth von e zeigt die Existenz starker Absorption im Ultraroth. Fasst man sämmtliche Streifen im Ultraroth zu einem Streifen zusammen, so berechnet sich dessen mittlere Wellenlänge

$$\lambda_r = \sqrt{\frac{\varepsilon - (a + D_v)}{e}} = 76\mu.$$

Wasser ist bis zur Grenze der Durchsichtigkeit der Luft bei 185 $\mu\mu$ noch sehr gut durchlässig, was mit dem Werthe 126 $\mu\mu$ für den berechneten ultravioletten Streifen gut stimmt.

269. Schwefelkohlenstoff. Messungen stammen im Ultraroth von Rubens [31], im Sichtbaren von van der Willigen [49], Flatow [10] und Fricke [11], im Ultraviolett von Martens [18], Flatow [10] und Fricke [11].

Die Messungen reichen nur bis $260 \mu\mu$, wo starke Absorption beginnt. Ferner befindet sich ein schmaler Streifen bei ungefähr $325 \mu\mu$. Innerhalb dieses Streifens zu messen, ist nur Fricke [11] gelungen.[1]) Wie Figur 39 zeigt, giebt der Streifen zu deutlicher anomaler Dispersion Veranlassung.

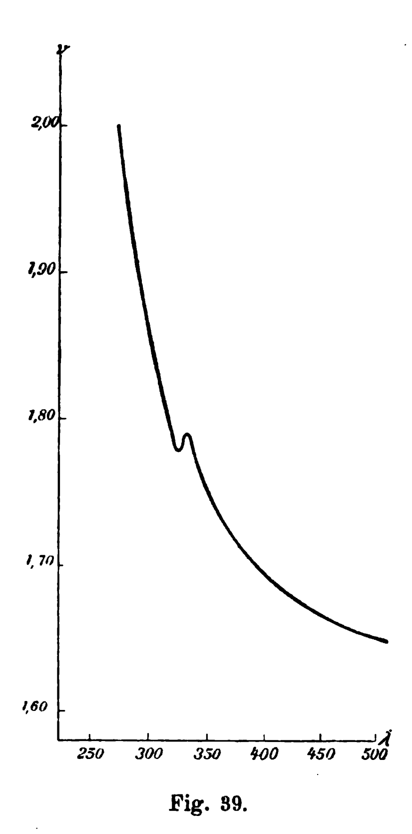


Fig. 39.
Dispersion des Schwefelkohlenstoffs.

Die Anwendung der Dispersionsformel (XIII) durch Martens und Flatow liefert unbefriedigende Resultate. Insbesondere zeigt die Region unterhalb des Absorptionsstreifens $325 \mu\mu$ sehr erhebliche Abweichungen, was wohl zum Theil durch die beträchtliche Anomalie bei $325 \mu\mu$ begründet ist. Eine genaue Berechnung müsste diesen Streifen berücksichtigen. Wir verzichten auf Wiedergabe des Zahlenmaterials und beschränken uns auf folgende Bemerkungen. Die Berechnungen sind immerhin genau genug, um die Lage eines maassgebenden Absorptionsmaximums bei etwa $227 \mu\mu$ wahrscheinlich zu machen. In der That ergiebt die Anwendung der Reststrahlenmethode durch Flatow [10] ein Reflexionsmaximum für die *Cd*-Linie $231 \mu\mu$, was gut mit dem berechneten Werthe übereinstimmt. Das Resultat spricht gegen die ebenfalls von Flatow [10] berechnete Lorentz-Planck'sche Formel (XX), aus der sich die Lage des Absorptionsmaximums zu ca. $185 \mu\mu$ ergiebt.

Ferner ergiebt sich die berechnete Dielectricitätsconstante 2.51 sehr nahe gleich der beobachteten (2.61 für 18^0 C.). Für $\lambda = 0$ ist $\nu = 1,278$.

270. Benzol. Auch dieser Stoff ist durchlässig im Ultraroth und Rubens [31] zeigt, dass die Dispersion von 0.434 bis 1.850μ sehr gut durch die zweigliedrige Cauchy'sche Formel (mit ν!)

$$\nu = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

---

1) Nach der in § 294 beschriebenen Interferenzmethode.

dargestellt werden kann. Im Zusammenhange damit ist das constante Glied der Formel, $a = 1.4808$ gleich der Wurzel aus der Dielectricitätsconstanten ($\sqrt{2.24} = 1.49$ bei 12° Cels.).

Martens [18] berechnet die Rubens'schen Messungen im Ultraroth, und die Simon'schen [46] im Sichtbaren und Ultraviolett mittelst der etwas vollständigeren Formel (VII). Die Rubens'schen Werthe sind dabei zum Anschluss an die Simon'schen um 0.0048 verkleinert. Die Absorption im Ultraviolett beginnt bei etwa 270 $\mu\mu$.

Tabelle 34.

Dispersion des Benzols bei 20° C. (nach Martens [18]).

Formel: $\nu^2 = a + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}$; $a = 1.4528$; $D_v = 0.7264$; $\lambda_v = 0.17450\mu$; $\varepsilon = 2.2500 - 0\,00164\,(t - 20°)$[1].

λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ	λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ
0.17450 μ	metall. Reflexion berechnet			0.589	1.5005	1.4997	— 8
0.283705	1.6190	1.6190	0	0.656	1.4959	1.4948	— 11
0.28811	1.6120	1.6125	+ 5	0.768	1.4907	1.4895	— 12
0.29811	1.5983	1.5993	+ 10	0.810	1.4890	1.4882	— 8
0.34036	1.5603	1.5615	+ 12	0.864	1.4874	1.4866	— 8
0.34670	1.5564	1.5575	+ 11	0.926	1.4859	1.4852	— 7
0.36128	1.5485	1.5493	+ 8	0.997	1.4848	1.4840	— 8
0.434	1.5229	1.5229	0	1.080	1.4834	1.4828	— 6
0.467	1.5158	1.5155	— 3	1.178	1.4822	1 4817	— 5
0.48000	1.5137	1.5132	— 5	1.297	1.4813	1.4807	— 6
0.486	1.5125	1.5122	— 3	1.439	1.4801	1.4799	— 2
0.508	1.5094	1.5087	— 7	1.621	1.4792	1.4791	— 1
0.5349	1.5060	1.5052	— 8	1.850	1.4784	1.4784	0

Die Differenz $(a - 1)$ zeigt, dass vermuthlich noch ein weiterer ultravioletter Streifen, als der berechnete bei 174 $\mu\mu$, existirt, und dass ersterer etwas zu klein gefunden wurde. Indessen ist zu bedenken, dass die Formel kein Glied $-e\lambda^2$ enthält. Möglicher Weise könnten auch durch ein solches Glied, d. h. durch Annahme eines ultrarothen Streifens bessere Resultate erzielt werden.

$$a + D_v = 2{,}18 \text{ ist sehr nahe gleich } \varepsilon = 3.25.$$
$$\text{Für } \lambda = 0 \text{ ist } \nu = 1{,}205.$$

271. Xylol. Für diesen Stoff hat Rubens [31] ähnliche Schlüsse gezogen wie für Benzol. Martens berechnet die Rubens'schen Beobachtungen nach der vollständigeren Formel (VII). Vergl. Tab. 35.

272. α-Monobromnaphtalin. Simon [46] hat die Dispersion bestimmt, Martens [18] die Curve nach der Formel (VII) berechnet. Vergl. Tab. 36.

1) F. Ratz, Ztschr. f. physik. Chem. 19. p. 94—112 (1896).

Tabelle 35.

Dispersion des Xylols bei 20° C. (nach Martens [18]).

Formel: $\nu^2 = a + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}$; $a = 1.0000$ (angenommen); $\lambda_v = 0.13660$; $D_v = 1.1724$; $\varepsilon = 2.35$.

λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ	λ	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Δ
0.13660	metall. Reflexion berechnet			1.012	1.4822	1.4813	−9
0.43407	1.5170	1.5170	0	1.096	1.4808	1.4802	−6
0.48615	1.5075	1.5076	+1	1.195	1.4795	1.4792	−3
0.58931	1.4965	1.4963	−2	1.316	1.4784	1.4782	−2
0.65630	1.4922	1.4918	−4	1.461	1.4775	1.4774	−1
0.823	1.4857	1.4851	−6	1.645	1.4768	1.4767	−1
0.878	1.4845	1.4837	−8	1.881	1.4760	1.4760	0
0.940	1.4834	1.4825	−9	∞	—	1.4749	—

a ist von Martens zu 1.0000 angenommen, nicht berechnet.

$a + D_v = 2.17$ ist nahe gleich $\varepsilon = 2.35$.

Tabelle 36.

Dispersion des α-Monobromnaphtalins (nach Martens [18]).

Formel: $\nu^2 = a + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}$; $a = 2.0061$; $\lambda_v = 0.243\,\mu$. $D_v = 0.6153$;

λ	0.36128	0.43407	0.48615	0.5349	0.58931
$\nu_{beob.}$	1.7693	1.7037	1.6814	1.6680	1.6576
$\nu_{ber.}$	1.7673	1.7037	1.6812	1.6679	1.6571

Martens versucht die genaue Lage des Absorptionsstreifens im Ultraviolett nach der Reststrahlenmethode festzustellen. Bei viermaliger Reflexion von Strahlen des Cadmiumfunkens an Monobromnaphtalin (in Flussspathplatten eingeschlossen) erscheinen nur die *Cd*-Linien 232 und 228 $\mu\mu$ auf der Platte. Damit stimmt die berechnete Lage bei 243 $\mu\mu$ annähernd überein.

273. Cassiaöl. Dieselbe Methode wendet Martens [18] beim Cassiaöl an. Die Berechnung nach den Beobachtungen von Micheli[1]) ergiebt:

Tabelle 37.

Dispersion des Cassiaöls (nach Martens [18]).

Formel: $\nu^2 = a + \frac{D_v \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}$; $a = 1.88658$; $\lambda_v = 0.27093\,\mu$. $D_v = 0.58446$;

λ in $\mu\mu$	486.15	546.10	589.31	656.30
$\nu_{beob.}$	1.65358	1.63152	1.62088	1.60969
$\nu_{ber.}$	1.65358	1.63152	1.62101	1.60969

1) Drude's Ann. 6. p. 634 (1901).

Reines Cassiaöl, zwischen Quarzplatten in capillarer Schicht, lässt nur Strahlen bis 336 $\mu\mu$ durch.

Bei Anwendung der Reststrahlenmethode (wie beim Monobromnaphtalin) erscheinen auf der Platte nur die *Cd*-Linie 274, die sehr starken Linien 257 und 288 aber nicht. Dies ist in guter Uebereinstimmung mit dem berechneten Werth 271 $\mu\mu$ des Absorptionsmaximums.

274. Verschiedene Gläser. Die Beobachtungen stammen von Rubens [31, 33, 36], der indessen die Berechnung nur für schweres Silicatflint durchgeführt hat. Wir geben nur für dieses die vollständige Tabelle 38, die Werthe für die anderen Gläser in Curvenform (vgl. Fig. 40 und 41).

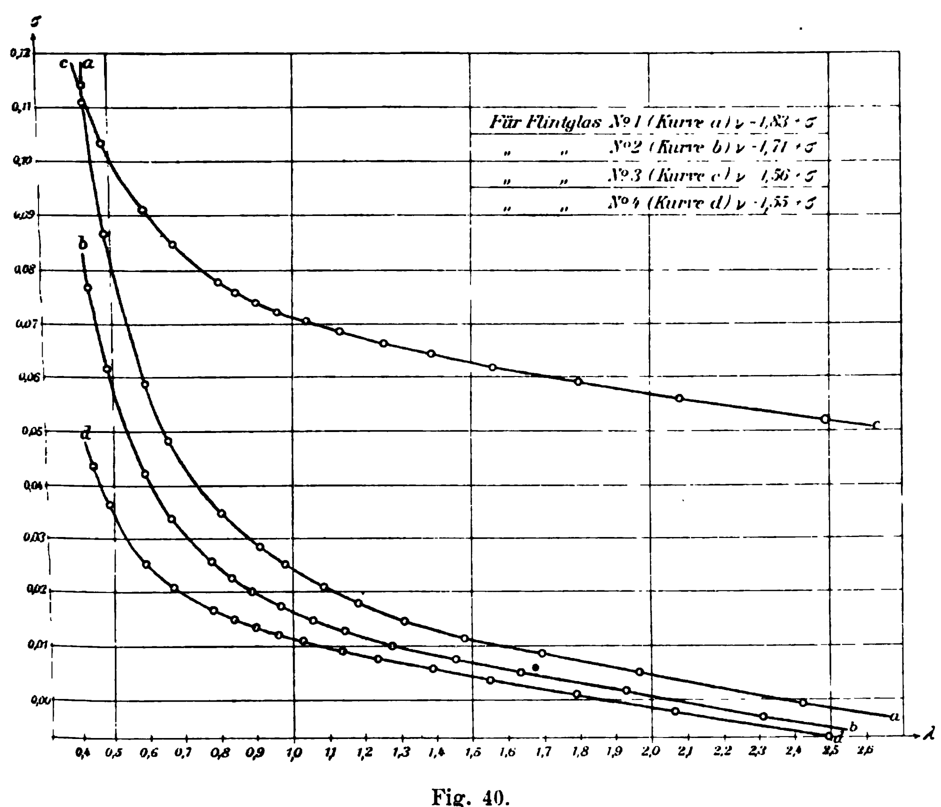


Fig. 40.

275. Wir stellen zum Schluss in Tabelle 39 die beobachteten Werthe der Dielectricitätsconstanten mit den berechneten ν_∞^2 zusammen. Die Uebereinstimmung ist wenigstens für Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff befriedigend. Bei Flussspath und Quarz beweist die Uebereinstimmung nicht viel, da bei den Berechnungen von vornherein ν_∞^2 = dem beobachteten ε gesetzt wurde.

Ferner sind in Tabelle 39 die Werthe ν_0 für $\lambda = o$ angegeben, die nach der Theorie gleich 1 sein sollen.

Tabelle 38.

Schweres Silicatflint (0.500); $t = 18.9—19.1^{\circ}$ C. (nach **Rubens** [36]).

$$\text{Formel:}\quad \nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} - \frac{M_r}{\lambda_r^2 - \lambda^2}.$$

$\nu_\infty^2 = 6.7716$; $M_v = 0.00672$; $\lambda_v^2 = 0.0404$; $M_r = 1508.2$; $\lambda_r^2 = 394.55$.

λ	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\Delta \cdot 10^4$
0.40444 μ	1.801758	1.8018	0
0.43409	1.787782	1.7878	0
0.48616	1.770658	1.7707	0
0.53496	1.759751	1.7597	—1
0.58932	1.751094	1.7511	0
0.65633	1.743488	1.7435	0
0.76993	1.735000	1.7351	+1
0.930	1.7276	1.7278	+2
1.216	1.7208	1.7208	0
1.625	1.7144	1.7142	—2
2.025	1.7086	1.7085	—1
2.40	1.7029	1.7029	0
2.70	1.6980	1.6979	—1
2.96	1.6934	1.6932	—2
3.21	1.6885	1.6887	+2
3.53	1.6820	1.6818	—2
3.79	1.6758	1.6758	0
4.06	1.6688	1.6690	+2

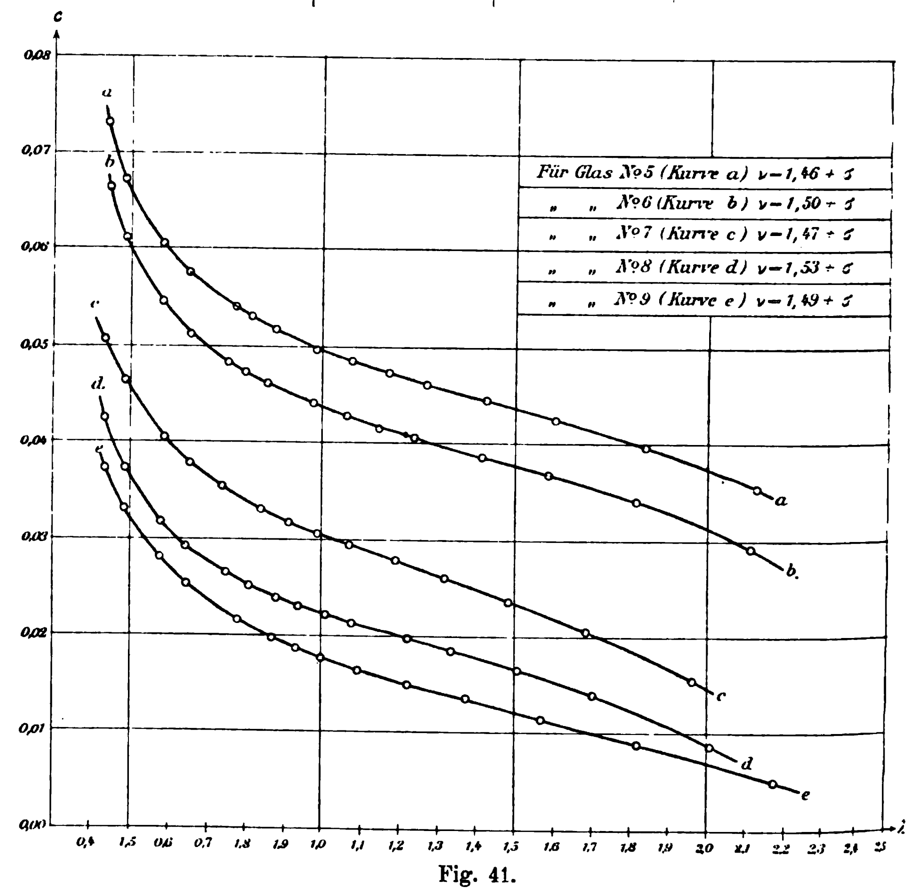


Fig. 41.

Tabelle 39.

	ν_∞^2	ε	ν_0
Flussspath	6.92	6.92	1.167
Quarz	4.34	4.34	
Steinsalz	3.96	6.29	1.075
Sylvin	4.108	4.94	1.117
Schwefelkohlenstoff	2.51	2.61	1.278
Benzol	2.18	2.25	1.205
Xylol	2.17	2.35	1.00 (angenommen).
Wasser	—	—	1.126

VIERTER ABSCHNITT.

Neuere Arbeiten und Arbeitsmethoden über Dispersion stark absorbirender Körper.

276. Die vorhergehenden Abschnitte haben uns in systematischer Form die ersten Arbeiten über anomale Dispersion, die Theorieen der Dispersion und die Resultate der Prüfung der Dispersionsformeln im absorbirten und im durchsichtigen Theile des Spectrums kennen gelehrt. In den folgenden Abschnitten wenden wir uns zur Besprechung neuerer Arbeiten auf diesem Gebiete und derjenigen Fragen, die mit der Dispersion stark absorbirender Körper im engsten Zusammenhange stehen. Wir werden dabei verschiedene andere Methoden zur Bestimmung der optischen Constanten stark absorbirender Körper, vereinzelte Vergleiche der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie, Beobachtungen anomaler Dispersion an verschiedenen Stoffen nebst Zahlenmaterial kennen lernen, wobei uns unsere, wie wir zugeben, etwas willkürliche Eintheilung des Stoffes am practischsten erschien.

A. Bestimmung von ν und $\varkappa$ aus den Constanten der Metallreflexion. Prüfung der Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion.

277. Beim Studium des von den Metallen reflectirten Lichtes fallen uns zwei Erscheinungen auf.

Erstens: der Metallglanz, d. h. das im Vergleich zu anderen Körpern ungemein starke Reflexionsvermögen der Metalle (z. B. beim Silber 95 % gegen 4 % beim Glase).

Zweitens: Schief einfallendes, linear polarisirtes Licht ist nach der Reflexion elliptisch polarisirt.

Wir wissen ferner: Alle Spectralfarben werden von den Metallen sehr stark, wie man sagt „metallisch" absorbirt.

Genau dieselben Eigenschaften zeigen gewisse nicht metallische Körper, wie z. B. organische Farbstoffe, für begrenzte Strahlenbereiche des Spectrums. Sie haben für solche Bereiche „metallisches" Reflexions- und Absorp-

tionsvermögen und zeigen elliptische Polarisation des reflectirten Lichtes. Man wird darum vermuthen dürfen, dass alle diese Erscheinungen im engsten Zusammenhange stehen. Wir gehen in Kürze ein auf ihre theoretische Begründung, da diese uns die Mittel zu einer experimentellen Bestimmung der Dispersion und Absorption dieser Körper liefert, und besprechen zunächst die Entstehung der elliptischen Polarisation und ihre Gesetze.

278. Das unter dem Einfallswinkel φ einfallende, linear polarisirte Licht habe ein „Einfallsazimuth" ψ' gegen die Einfallsebene. Wir zerlegen seine Amplitude A_e in zwei Componenten A_{es} senkrecht, und A_{ep} parallel zur Einfallsebene. Wenn wir dann annehmen, dass durch den Vorgang der Reflexion diesen beiden Componenten ein Phasenunterschied ertheilt werde, und dass ferner die eine Componente stärker reflectirt werde als die andere, so sind damit offenbar die allgemeinsten Bedingungen für das Zustandekommen elliptischer Polarisation im reflectirten Lichte gegeben. Wir wollen die Componenten der reflectirten Amplituden A_{rs}, und A_{rp}, den Phasenunterschied $\varDelta$ nennen.

Wenn wir nun das Licht nach der Reflexion durch einen Babinet'schen Compensator (d. h. durch Compensirung des Phasenunterschieds) wieder zu linear polarisirtem Lichte machen, so muss seine Polarisationsebene gegen die des einfallenden Lichtes gedreht erscheinen, da ja das Verhältniss der Componenten der Amplitude ein anderes geworden ist. Das neue Azimuth ψ gegen die Einfallsebene nennen wir das „Azimuth der wiederhergestellten Polarisation". Es ist bestimmt durch die Beziehung

$$tg\,\psi = \frac{A_{rp}}{A_{rs}}. \qquad (406)$$

Die Untersuchung zeigt nun Folgendes: bei einem ganz bestimmten, für den untersuchten Körper characteristischen, sogenannten „Haupteinfallswinkel" $\overline{\varphi}$ ist $\varDelta = \frac{\pi}{2}$. Das reflectirte, elliptisch polarisirte Licht kann dann durch ein Viertelwellenlängenglimmerblättchen zu linear polarisirtem Lichte gemacht werden. Wenn nun das Einfallsazimuth $\psi' = 45^0$ war, so nennt man das zugehörige „Azimuth der wiederhergestellten Polarisation" in diesem besonderen Falle das „Hauptazimuth". Wir bezeichnen es mit $\overline{\psi}$. $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ sind characteristische Constanten des untersuchten Körpers. Ausserdem ist unter diesen Umständen die Intensität des reflectirten Lichtes ein Minimum.

279. Die Reflexionsgesetze sind also hier gänzlich verschieden von denen der gewöhnlichen Reflexion an durchsichtigen Körpern. In der Theorie der Metallreflexion wird aber gezeigt, wie man diese Gesetze aus der Theorie der gewöhnlichen Reflexion entwickeln kann, wenn man statt des reellen Brechungsindex ν das „complexe Brechungsverhältniss" $\mathfrak{n} = \nu - i\varkappa$, bezw. die complexe Dielectricitätsconstante $\varepsilon' = \mathfrak{n}^2 = (\nu - i\varkappa)^2$ einführt, in denen ν und $\varkappa$ wie bisher die Bedeutung des Brechungsindex und des Extinctionsindex

bei senkrechtem Einfall des Lichtes haben. n ist dann definirt durch die Gleichung

$$n = \frac{\sin\varphi}{\sin\chi}, \tag{407}$$

wo χ der „complexe Brechungswinkel" ist.

Auch die reflectirten Amplituden werden durch complexe Grössen A_p und A_s ausgedrückt. Die Theorie[1]) liefert dann, Einfallsazimuth = 45° vorausgesetzt (so dass die Componenten des einfallenden Strahls gleich werden), ähnlich wie bei der Behandlung der Totalreflexion die complexe Gleichung):

$$\frac{A_p}{A_s} = \frac{A_{rp} \cdot e^{i\delta_p}}{A_{sp} \cdot e^{i\delta_s}} = tg\,\psi \cdot e^{i\Delta} = -\frac{\cos(\varphi+\chi)}{\cos(\varphi-\chi)}. \tag{408}$$

Darin ist offenbar $\delta_p - \delta_s = \Delta$ die Phasendifferenz, ψ die Grösse in Gleichung (406).

Aus (408) folgt:

$$\frac{1 - tg\,\psi \cdot e^{i\Delta}}{1 + tg\,\psi \cdot e^{i\Delta}} = \frac{\cos\varphi\cos\chi}{\sin\varphi\sin\chi},$$

und mit Benutzung[2]) von (407)

$$\frac{1 - tg\,\psi \cdot e^{i\Delta}}{1 + tg\,\psi \cdot e^{i\Delta}} = \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2\varphi}}{\sin\varphi\, tg\,\varphi}. \tag{409}$$

280. Die weitere Behandlung gestaltet sich nun sehr bequem, wenn wir die ganz allgemein für absorbirende Körper geltenden Gleichungen (60a, 60b) auf pag. 293 zu Hülfe nehmen. Sie lauten:

$$\begin{aligned} \nu_\varphi^2 - \varkappa_\varphi^2 &= \nu^2 - \varkappa^2 \\ \nu_\varphi \varkappa_\varphi \cos r &= \nu\varkappa. \end{aligned} \tag{410}$$

Darin sind ν_φ und $\varkappa_\varphi$ die für den Einfallswinkel φ geltenden Werthe[3]); r ist der Winkel zwischen den Wellenebenen gleicher Phase und gleicher Amplitude (vgl. § 132), der immer gleich dem Brechungswinkel ist. Es gilt darum ferner die Beziehung:

$$\frac{\sin\varphi}{\sin r} = \nu_\varphi. \tag{411}$$

---

1) Vergl. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl. p. 342. Leipzig 1906. — A. Schuster, Theory of optics. London 1904. p. 260.

2) Anm. Für $\varphi = 0$ ist $tg\psi \cdot e^{i\Delta} = -1$, also $\Delta = 0$; $tg\psi = -1$;
für $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ist $tg\psi \cdot e^{i\Delta} = +1$, also $\Delta = 0$; $tg\psi = +1$;
d. h. für senkrechten und streifenden Einfall bleibt das reflectirte Licht linear polarisirt.

3) Wir wählen hier aus practischen Gründen den Index φ statt des Index r auf pag. 293.

Aus (411) können wir folgern:

$$\nu_\varphi^2 \cos^2 r = \nu_\varphi^2 - \sin^2 \varphi. \tag{412}$$

Dann wird:

$$\begin{aligned} \mathfrak{n}^2 = (\nu - i\varkappa)^2 = \nu^2 - \varkappa^2 - 2i\nu\varkappa = \nu_\varphi^2 - \varkappa_\varphi^2 - 2i\nu_\varphi \varkappa_\varphi \cos r = \\ = \nu_\varphi^2 \cos^2 r + \sin^2 \varphi - \varkappa_\varphi^2 - 2i\nu_\varphi \varkappa_\varphi \cos r. \end{aligned} \tag{413}$$

Setzen wir:

$$\nu_\varphi \cos r = m, \tag{414}$$

so wird

$$\mathfrak{n}^2 = (m - i\varkappa_\varphi)^2 + \sin^2 \varphi \tag{415}$$

und (409) wird zu:

$$\frac{1 - tg\, \psi \cdot e^{i\Delta}}{1 + tg\, \psi \cdot e^{i\Delta}} = \frac{m - i\varkappa_\varphi}{\sin \varphi \, tg\, \varphi}. \tag{416}$$

Die linke Seite von (416) schreiben wir:

$$\frac{1 - tg\, \psi\, e^{i\Delta}}{1 + tg\, \psi \cdot e^{i\Delta}} =$$

$$\frac{1 - tg\, \psi \cos \Delta - tg\, \psi \cdot i \sin \Delta}{1 + tg\, \psi \cos \Delta + tg\, \psi \cdot i \sin \Delta} = \frac{\cos \psi - \sin \psi \cos \Delta - i \sin \psi \sin \Delta}{\cos \psi + \sin \psi \cos \Delta + i \sin \psi \sin \Delta} =$$

(Zähler und Nenner mit $\cos \psi + \sin \psi \cos \Delta - i \sin \psi \sin \Delta$ multiplicirt)

$$= \frac{\cos 2\psi - i \sin \Delta \sin 2\psi}{1 + \cos \Delta \sin 2\psi} \tag{417}$$

Durch Vergleich mit der rechten Seite von (416) und Trennung des Reellen vom Imaginären folgt:

$$\begin{aligned} m = \nu_\varphi \cos r &= \frac{\sin \varphi \, tg\, \varphi \cos 2\psi}{1 + \cos \Delta \sin 2\psi}; \\ \varkappa_\varphi &= \frac{\sin \varphi \, tg\, \varphi \sin \Delta \sin 2\psi}{1 + \cos \Delta \sin 2\psi}; \end{aligned} \tag{418}$$

Für den Haupteinfallswinkel $\varphi = \overline{\varphi}$ ist $\Delta = \frac{\pi}{2}$, $\psi = \overline{\psi}$, und die Formeln reduciren sich auf (r für $\overline{\varphi}$ gleich $r_{\overline{\varphi}}$ gesetzt):

$$\begin{aligned} \nu_{\overline{\varphi}} \cos r_{\overline{\varphi}} &= \sin \overline{\varphi} \, tg\, \overline{\varphi} \cos 2\overline{\psi} \\ \varkappa_{\overline{\varphi}} &= \sin \overline{\varphi} \, tg\, \overline{\varphi} \sin 2\overline{\psi}. \end{aligned} \tag{419}$$

Daraus lässt sich ableiten:

$$\nu^2_{\overline{\varphi}} \cos^2 r_{\overline{\varphi}} + \varkappa^2_{\overline{\varphi}} = \sin^2 \overline{\varphi}\, tg^2 \overline{\varphi},$$

und mit Benutzung von (412)

$$\nu^2_{\overline{\varphi}} + \varkappa^2_{\overline{\varphi}} = tg^2 \overline{\varphi}. \tag{420}$$

$\overline{\varphi}$ spielt also eine ähnliche Rolle, wie der Polarisationswinkel $\bar{\varphi}$ bei durchsichtigen Körpern ($\nu = tg\, \overline{\varphi}$). (420) ist das Brewster'sche Gesetz in seiner Form für metallisch-absorbirende Körper.

281. (419) giebt uns ν_φ und $\varkappa_\varphi$ für schiefen Einfallswinkel. Die Werthe ν und $\varkappa$ für senkrechten Einfall des Lichtes können wir daraus auf folgende bequeme Weise ableiten. Wir schreiben die erste der Gleichungen (419) unter Benutzung von (412)

$$\nu_{\overline{\varphi}} = \sqrt{\sin^2 \overline{\varphi}\, tg^2 \overline{\varphi} \cos^2 2\overline{\psi} + \sin^2 \overline{\varphi}}, \tag{421}$$

und nach leichten Umformungen:

$$\nu_{\overline{\varphi}} = tg\, \overline{\varphi} \sqrt{1 - \sin^2 \overline{\varphi} \sin^2 2\, \overline{\psi}}. \tag{422}$$

Setzen wir nun:

$$\sin \overline{\varphi} \sin 2\, \overline{\psi} = \sin \alpha, \tag{423}$$

so wird:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{\overline{\varphi}} &= tg\, \overline{\varphi} \cdot \cos \alpha; \\ \varkappa_{\overline{\varphi}} &= tg\, \overline{\varphi} \cdot \sin \alpha. \end{aligned}\right\} \tag{424}$$

Aus diesen Gleichungen erhalten wir ν und $\varkappa$ mittelst der Gleichungen (410), und zwar, wenn wir

$$\sin 2\overline{\varphi} \sin 2\overline{\psi} = \sin \beta, \tag{425}$$

setzen, in der bequemen Form[1]:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa &= tg\, \overline{\varphi} \sqrt{\sin\left(\alpha + \frac{\beta}{2}\right) \sin\left(\alpha - \frac{\beta}{2}\right)}; \\ \nu &= tg\, \overline{\varphi} \sqrt{\cos\left(\alpha + \frac{\beta}{2}\right) \cos\left(\alpha - \frac{\beta}{2}\right)}. \end{aligned}\right\} \tag{426}$$

1) Vergl. B. Walter, Die Oberflächen oder Schillerfarben. Braunschweig 1895.

282. Für viele Zwecke ist statt dieser strengen Gleichungen eine Näherungsform zulässig. Wenn nämlich, wie bei allen Metallen, $\mathfrak{n}^2$, d. h. also $\nu^2 + \varkappa^2$ erheblich grösser als 1 ist[1]), kann man in (409) $\sin^2 \varphi$ neben $\mathfrak{n}^2$ vernachlässigen. Wir bekommen dann die Gleichung (416) mit dem Unterschiede, dass in (416) ν statt m, und $\varkappa$ statt $\varkappa_\varphi$ steht. Die weitere Entwickelung ist genau dieselbe und giebt die Formeln (419), in denen aber links ν und $\varkappa$ (bei senkrechtem Auffall) stehen. Wir erhalten somit ohne Zwischenrechnung:

$$\begin{aligned} \nu &= \sin \overline{\varphi}\; tg\, \overline{\varphi} \cos 2\overline{\psi}; \\ \varkappa &= \sin \overline{\varphi}\; tg\, \overline{\varphi} \sin 2\overline{\psi}. \end{aligned} \qquad (427)$$

Formeln (418) (419) (426) und (427) gestatten, ν und $\varkappa$ aus zusammengehörigen beobachteten Werthen von φ, ψ und $\varDelta$, oder von $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ zu berechnen.

Wie der Metallglanz, d. h. das hohe Reflexionsvermögen zu Stande kommt, werden wir später erörtern (§ 331).

283. Die Prüfung dieser Theorie ist mehrfach vorgenommen worden. Man geht zu diesem Zwecke von Formeln aus, welche die (unbekannten) ν und $\varkappa$ nicht enthalten, sondern $\varDelta$ und ψ als Functionen des Einfallswinkels φ darstellen. Die Prüfung dieser Formeln hat zu guten Resultaten geführt[2]).

Weniger gut waren anfangs die Erfolge, die man mit der Berechnung von ν und $\varkappa$ aus gemessenen Werthen der ψ, φ, und $\varDelta$ bezw. $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ erzielte. Diese uns hier wesentlich interessirende Methode lässt die mannigfachsten Formen zu. Drude[3]) hat sie eingehend besprochen und kritisirt. Er zeigt, dass es am zweckmässigsten ist, ψ und $\varDelta$ für eine Reihe von Einfallswinkeln zu beobachten, die dem Haupteinfallswinkel benachbart sind, und er hat auf diese Weise die Constanten der Metalle mit grosser Sorgfalt bestimmt. $\varDelta$ und ψ, d. h. also die Form der Schwingungsellipse des reflectirten Lichtes wird nach der bekannten Methode mit Babinet'schem Compensator und analysirendem Nicol gemessen.

Es ist von vornherein klar, dass die reflectirende Oberfläche sehr rein sein muss. Drude[4]) untersucht die Folgen, welche mangelhafte Politur und das Vorhandensein dünner Oberflächenschichten, — seien es Gasschichten, oder durch das Polirmittel hervorgerufene — auf das Resultat haben können.

---

1) Eine complexe Grösse gross gegen eine reelle bedeutet: der Modulus der complexen Grösse gross gegen die reelle.

2) Genaueres bei Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben. Braunschweig (1905).

3) P. Drude, Bestimmung der optischen Constanten der Metalle. Wied. Ann. **39**. p. 481—554 (1890).

4) P. Drude, Ueber Oberflächenschichten. Wied. Ann. **36**. p. 532—560. p. 865—896 (1889). Vergl. auch R. C. Maclaurin, On metallic reflection and the influence of the layer of transition. Proc. Roy. Soc. (A) **77**. p. 211—234 (1906).

Es zeigt sich, dass solche Oberflächenschichten die Abhängigkeit der ψ und Δ vom Einfallswinkel nicht beeinflussen, so dass dadurch das gute Resultat der angestellten Prüfungen der Theorie erklärlich wird. Wohl aber werden die Absolutwerthe von $\overline{\psi}$ und $\overline{\varphi}$ erheblich beeinflusst, und da diese in die Formeln zur Bestimmung von ν und $\varkappa$ eingehen, so folgt, dass die reflectirenden Flächen (Spiegel) frei von solchen Oberflächenschichten sein müssen — ein Umstand, der bei älteren Arbeiten nicht genügend berücksichtigt wurde. Speciell wird der Haupteinfallswinkel $\overline{\varphi}$ durch eine solche Schicht stets verkleinert, das Hauptazimuth $\overline{\psi}$, allerdings in weit geringerem Maasse, vergrössert. Eine Schicht von $\frac{1}{4000}\lambda$ Dicke ist noch deutlich nachweisbar und würde, wenn sie selbst einen Brechungsindex $= 1.5$ besässe, die Bestimmung von ν und $\varkappa$ z. B. beim Silber um $0.5\,\%$ bezw. $0.8\,\%$ fälschen.

Ferner verkleinert matte Politur (Einfluss der Kratzen des Spiegels), ein wenig den Haupteinfallswinkel, und verkleinert bedeutend das Hauptazimuth.

Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände empfiehlt sich die oben besprochene Methode (ψ und Δ in der Nähe von $\overline{\varphi}$ mehrfach zu bestimmen) als die günstigste.

Es gilt nun die Oberflächenschichten zu entfernen, und wir entnehmen für die beste Behandlungsweise des Spiegels unserer obigen Bemerkung den Fingerzeig, dass der Haupteinfallswinkel $\overline{\varphi}$ um so grösser wird, je dünner die Schicht ist. Diejenige Behandlungsweise wird also die beste sein, die $\overline{\varphi}$ möglichst gross macht, und Drude zeigt, dass dies Resultat für Metalle bei Anwendung von trockenem ungebrauchtem Schmirgelpapier (oder feinen Feilen) und unter theilweiser Benutzung des Polierstahles erreicht werden kann. Die von Drude bestimmten Werthe der ν und $\varkappa$ der Metalle haben somit einen hohen Grad von Zuverlässigkeit, wenn man die Formeln der Metallreflexion als den Thatsachen entsprechend annimmt.

284. Die strengste Prüfung dieser letzteren Annahme ist nun offenbar die, ν und $\varkappa$ für eine und dieselbe Substanz sowohl auf directem Weg, als auch aus den Formeln der Metallreflexion zu bestimmen. Für Metalle ist dies bisher nicht durchgeführt worden, da dünne Metallschichten und Prismen sich kaum oxydfrei herstellen lassen, und die Prüfung darum mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein würde.

Wohl aber ist die Prüfung durchführbar für organische Farbstoffe, und auf eine solche von Pflüger[1]) im Anschluss an Arbeiten von Walter[2]) durchgeführte Untersuchung wollen wir jetzt eingehen. Sie wird uns zugleich

---

1) A. Pflüger, Prüfung der Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion an den optischen Constanten des festen Cyanins. Wied. Ann. **65**. p. 214—224 (1898).

2) l. c. p. 117. Vergl. auch zur Theorie der Methode: G. Horn, Beiträge zur Kenntniss der Dispersion des Lichtes in absorbirenden Krystallen. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **12**. p. 269—342 (1899).

mit den Details einer sehr zweckmässigen Methode zur Bestimmung von $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ bekannt machen. Aeltere Untersuchungen[1]) an solchen Farbstoffen hatten sehr mangelhafte Uebereinstimmung ergeben. Durch verschiedene chemische Beschaffenheit und Veränderung infolge der Lichtempfindlichkeit der untersuchten Farbstoffe lassen sich die zum Theil sehr grossen Verschiedenheiten nicht ganz erklären, und Walter macht wahrscheinlich, dass der Fehler in den benutzten Methoden steckt, insbesondere in der Ungleichheit der $\lambda/4$ - Glimmerblättchen.

285. Walter arbeitet nach einer Methode zur Bestimmung von $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$, die im Princip schon von Jamin[2]) und Quincke[3]) angegeben und benutzt worden ist.

Wir lassen linear polarisirtes Licht unter dem Einfallsazimuth 45° und dem Haupteinfallswinkel $\overline{\varphi}$ auf einen Farbstoffspiegel fallen und den reflectirten Strahl von einem zweiten, dem ersten parallelen Spiegel zum zweitenmal reflectiren. Durch die zweite Reflexion wird dann offenbar ein zweiter Phasenunterschied $\frac{\pi}{2}$ addirt, so dass der Strahl nach der zweiten Reflexion wieder linear polarisirt ist.

Sein Azimuth $\overline{\psi}'$ ist aber nicht das Hauptazimuth $\overline{\psi}$, wie wir es nach einer Reflexion mittelst eines $\lambda/4$-Glimmerblättchens würden beobachten können, wobei $tg\,\overline{\psi} = \frac{R_p}{R_s}$ war. Vielmehr sind die Amplituden nach der zweiten Reflexion in demselben Verhältniss geschwächt, wie nach der ersten, d. h. es ist:

$$tg\,\overline{\psi}' = \left(\frac{R_p}{R_s}\right)^2$$

und somit

$$tg\,\overline{\psi} = \sqrt{tg\,\overline{\psi}'} \,. \qquad (428)$$

---

1) E. Wiedemann, Ueber die elliptische Polarisation des Lichtes und ihre Beziehung zu den Oberflächenfarben der Körper. Pogg. Ann. **151**. p. 1—50 (1874) Arch. Sc. Phys. et Nat. **48**. p. 277—288 (1873); Leipz. Ber. **24**. p. 263—309 (1872). — P. Glan, Ueber die Polarisationswinkel des Fuchsins. Wied. Ann. **7**. p. 321—328 (1878). — E. Schenck, Ueber die elliptische Polarisation des Lichtes bei Reflexion an Krystalloberflächen. Wied. Ann. **15**. p. 177—203 (1882). — J. Merkel, Experimentelle Untersuchungen über die elliptische Polarisation des Lichtes durch Reflexion von Körpern mit Oberflächenfarben. Wied. Ann. **19**. p. 1—11 (1883). — Vergl. auch W. Voigt, Ueber die Theorie der Dispersion und Absorption; speciell über die optischen Eigenschaften des festen Fuchsins. Wied. Ann. **23**. p. 554—577 (1884).

2) J. Jamin, Mémoire sur la réflexion métallique. Ann. Chim. et Phys. (3) **19**. p. 296—342 (1847). Pogg. Ann. **122**. p. 437—480 (1848). Ergbd.

3) Quincke, Ueber die Bestimmung des Hauptazimuths und Haupteinfallswinkels Pogg. Ann. Jubelband p. 336—348 (1874). Phil. Mag. **47**. p. 321—331 (1874).

286. $\overline{\psi}'$ und $\overline{\varphi}$ werden nun nach folgender Methode bestimmt:

Man bereitet zwei Farbstoffspiegel auf Glasplatten a und a' (vgl. Figur 42). Diese werden auf dem Tischschen T eines Spectrometers genau senkrecht derart befestigt, dass sie die Farbstoffseite einander zukehren, einander parallel und gegen einander so verschoben sind, dass das aus dem Collimator C kommende Licht zuerst den Spiegel a, und nach Reflexion an a den Spiegel a' treffen kann.

Collimator C und Fernrohr F tragen vor den Objectiven drehbare Nicols N und N' mit Theilkreis. Das polarisirende Nicol N wird während des Versuches so eingestellt, dass seine Schwingungsebene einen Winkel von 45^0 mit der gemeinschaftlichen Einfallsebene der beiden Spiegel bildet. Das einfallende Licht (einer intensiven Bogenlampe) ist dann unter einem Azimuth von 45^0 polarisirt. Die Nullstellung des analysirenden Nicols N' ist diejenige, in der seine Schwingungsebene senkrecht zur Einfallsebene der beiden Spiegel steht.

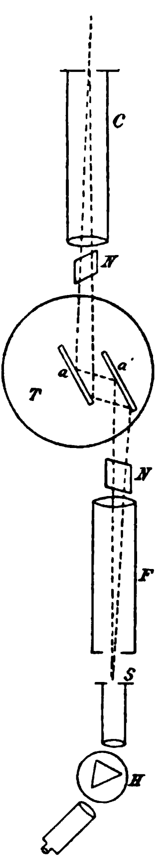


Fig. 42.

Damit das aus dem Collimatorrohr kommende Licht nach der Reflexion an beiden Spiegeln in das Fernrohr F eintreten kann, muss man dessen Axe gegen das Tischchen excentrisch einstellen. Von dem Fernrohr wird nach der Justirung das Ocular entfernt. In der Brennebene des Objectivs entsteht ein Bild des bei diesen Versuchen weitgeöffneten Spaltes. Dies Bild lässt man auf den feinen Spalt S eines Hülfsspectrometers H fallen. Ein auf dessen Tischchen befestigtes Prisma erzeugt im Fernrohr ein Spectrum. Dieses besteht also nur aus Strahlen, die zweimal am Spiegel reflectirt sind. Dreht man nun gleichzeitig das Tischchen mit den beiden Spiegeln und das Nicol N', so kann man mit leichter Mühe eine Stellung beider auffinden, bei der im Spectrum ein sehr scharfer, schwarzer Streifen erscheint, eine Lichtgattung also völlig ausgelöscht ist. Das bedeutet, dass diese Lichtgattung nach der Reflexion an den Spiegeln linear polarisirt und durch das Nicol vernichtet ist. Der zugehörige Einfallswinkel, der am Theilkreis des grossen Spectrometers abgelesen wird, und die Winkeleinstellung des Nicol N' sind der Haupteinfallswinkel $\overline{\varphi}$ und das Azimuth $\overline{\psi}'$ Man bestimmt dieselben für eine gewünschte Wellenlänge, indem man das Fadenkreuz des Hülfsspectrometers auf diese Farbe einstellt und durch gleichzeitiges Drehen der Spiegel und des Nicols N' den schwarzen Streifen auf die Mitte des Fadenkreuzes bringt.

Es ist klar, dass diese einfache Methode sich nur dann anwenden lässt, wenn eine Oberflächenschicht nicht oder nur in sehr geringem Grade vorhanden ist.

Die auf diese Weise von Walter unter Benutzung der Gleichungen [428] und [426] gefundenen ν für Fuchsin und Diamantgrün stimmen nun ganz gut mit den von Pflüger direct bestimmten Werthen überein [1]), wie die Tabelle 40 zeigt. In dieser sind die mit * versehenen Werthe diejenigen der grössten Absorption, für die das beschriebene Verfahren in Anwendung kam. Die ν der schwach absorbirten Stellen bestimmt Walter nach der Methode der Totalreflexion. Sie stimmen weniger gut und dies ist um so auffallender, als die Prismenmethode ausserhalb des Absorptionsstreifens bessere Resultate giebt, als innerhalb. Denn für die schwach absorbirten Stellen ist das Bild des Spaltes sehr scharf, während es für die stark absorbirten aus den in § 102 entwickelten Gründen immer etwas unscharf ist. Die Zahlen für den durchsichtigen Theil, nach der Prismenmethode bestimmt, sollten also a fortiori richtig sein, wenn diejenigen für den absorbirten es sind. Indessen kann der Grund dieser Differenz auch in verschiedener chemischer Beschaffenheit der Präparate liegen (vgl. § 297). Die Uebereinstimmung im Absorptionsstreifen wäre dann ohne Beweiskraft. Diese Bemerkung gilt auch für eine neuere Arbeit Lischner's [2]), deren Resultate nur theilweise mit denen Walter's und Pflüger's übereinstimmen.

Tabelle 40.

Brechungsindices, bestimmt aus den Constanten der Metallreflexion (Walter) und nach der Prismenmethode (Pflüger).

Diamantgrün.

λ in $\mu\mu$	718	656*	589*	553*	527	517	486	475	334*
Pflüger	2.42	2.01	1.27	1.09	1.31	1.41	1.60	1.70	1.48
Walter	2 41	2.15	1.27	1.03	1.14	1.24	1.44	1.54	1.46

Fuchsin.

λ in $\mu\mu$	589*	527*	486*	460*
Walter	2.68	1.91	1.07	0.85
Pflüger	2.64	1.95	1.05	0.83

287. Offenbar wird darum eine Prüfung grösseres Vertrauen verdienen, die möglichst gleichzeitig an demselben Farbstoffpräparat sowohl nach der directen, wie nach der Reflexionsmethode angestellt wird. Bei Durchführung dieser Arbeit hat Pflüger einige der Reflexionsmethode anhaftende Schwierigkeiten gefunden, die gleichfalls die Differenzen erklärlich erscheinen lassen. So zeigt sich z. B. beim Cyanin im Gebiete von 500 $\mu\mu$ bis 540 $\mu\mu$ eine vom

1) B. Walter, Ueber die Brechungsexponenten des festen Fuchsins. Wied. Ann. **57**. p. 394—396 (1896). — A. Pflüger, Zur anomalen Dispersion absorbirender Substanzen. Wied. Ann. **58**. p. 670—673 (1896).

2) E. Lischner, Drude's Ann. **12**. p. 964—983 (1903).

Minimum der Reflexion infolge sehr kleiner Werthe von ν, herrührende schwache Bande, von deren dunklem Hintergrund sich die schmale, zu beobachtende Bande nicht mit genügender Deutlichkeit abhob. Ferner war die Bande von 580 $\mu\mu$ bis 620 $\mu\mu$ nicht genügend scharf zu erhalten, da in diesem Gebiet, wie aus den directen Messungen von ν und $\varkappa$ folgt, die Curven des $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ einen Buckel aufweisen derart, dass zu verschiedenen Wellenlängen nahezu gleiche $\overline{\varphi}$ bezw. $\overline{\psi}$ gehören. Es wird dann für eine bestimmte Einstellung zwar ein scharfer Streifen im Spectrum vorhanden sein, aber durch die Existenz von schwachen Nachbarstreifen verwaschen gemacht werden.

Endlich konnten die Messungen im Roth wegen der geringen Lichtstärke nur bis zur Wellenlänge $\lambda = 635\ \mu\mu$ ausgedehnt werden.

Im Grün waren die Streifen sehr scharf ausgebildet und im Roth ebenfalls, wenngleich die geringe Lichtstärke die Messungen hier ein wenig beeinträchtigte.

Für die letzteren Gebiete ist zugleich die Uebereinstimmung (vgl. Tabelle 16 auf pag. 460) so ausgezeichnet, dass man die Richtigkeit der Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion als genügend erwiesen ansehen darf, wenigstens in den Grenzen der erreichten Genauigkeit.

Sobald sich daher die Existenz von Oberflächenschichten vermeiden lässt, wie es nach diesen Ergebnissen bei frisch bereiteten Farbstoffschichten und bei geeignet behandelten Metallspiegeln möglich ist, wird es zur weiteren Prüfung der Dispersionstheorie unzweifelhaft rationeller und einfacher sein, die Constanten aus Reflexionsbeobachtungen zu bestimmen, vorausgesetzt, dass sich nicht derartige Schwierigkeiten, wie die oben beschriebenen, in den Weg stellen.

288. Aehnliche Messungen, aber von geringerer Genauigkeit sind von Bloch[1]) angestellt worden. Er tränkt auf Glas ausgebreitete Collodiumhäutchen mit Fuchsin, das vom Collodium in weit stärkerer Concentration aufgenommen wird, als vom Alcohol. Die Dicke der Häutchen wird wie in § 240, ν mittelst des Interferenzrefractometers und $\varkappa$ photometrisch bestimmt. Ferner werden die Grössen $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ gemessen. Bloch erhält so die characteristischen Dispersionscurven, führt aber den Vergleich mit den aus $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}$ bestimmten Werthen nur für die $\varkappa$ der E-linie an drei verschiedenen Häutchen aus:

$\varkappa_{\text{refl.}}$	$\varkappa_{\text{dir.}}$
0.476	0.509
0.957	1.07
0.219	0.224.

Die Grösse von $\varkappa$ beweist die starke Concentration des Fuchsins innerhalb des Collodiums.

1) S. Bloch, Recherches experimentales sur l'absorption métallique de la lumière et les phénomènes optiques qui s'attachent. Diss. Paris 1896. Gauthier-Villars et fils. 8°. 79 S. Sur la dispersion anomale. C. R. 116. p. 746—748 (1893).

289. Neuerdings hat Betz[1]) auf Grund theoretischer Vorarbeiten von Voigt[2]) und Drude[3]) eine Methode ausgearbeitet, um an einer und derselben sehr dünnen Schicht eines metallisch absorbirenden Körpers durch Messung der Elliptieität und der Schwächung des durchgehenden Lichtes die Dicke d so wie ν und $\varkappa$ zu bestimmen.

Die Theorie liefert für die elliptische Polarisation des unter schiefem Einfall durch eine planparallele Platte hindurchgehenden Lichtes (ϱ = Amplitudenverhältniss, $\varDelta$ = Phasendifferenz, d = Schichtdicke, φ = Einfallswinkel), eine complexe Gleichung zwischen ϱ, $\varDelta$, d, φ, ν, und $\varkappa$.

Eine zweite Gleichung gewinnt man durch die Bestimmung der Schwächung des Lichtes beim senkrechten Durchgang durch die Platte.

Eine dritte endlich wird erhalten, indem man die absorbirende Platte in eine Flüssigkeit von bekannten Brechungsexponenten eintaucht, und wiederum die Schwächung bestimmt.

Die Resultate sind in ziemlich guter Uebereinstimmung mit denen anderer Beobachter.

290. Im Ultraviolett hat zuerst Cornu[4]) die Methode der Metallreflexion angewandt, indem er das Streifensystem des Babinet'schen Compensators photographirte, und durch wiederholtes Photographiren mit gleicher Expositionszeit nach jedesmaliger Drehung des Analysators aus dem Intensitätsunterschiede der Streifen das zugehörige Azimuth ermittelte. Das wiederholte Photographiren wird vermieden durch einen von Voigt[5]) angegebenen Kunstgriff, vermittelst dessen Minor[6]) die optischen Constanten der Metalle bis weit ins Ultraviolett hinein bestimmt hat. Wir wollen die sehr hübsche Methode mit den Worten Minor's kurz beschreiben: Lässt man linear polarisirtes Licht durch eine senkrecht zur optischen Achse geschliffene Quarzplatte von veränderlicher Dicke gehen, so wächst die Drehung der Polarisationsebene mit der Dicke der Platte. Stellt man nun eine solche Platte zwischen einen Babinet'schen Compensator und den Analysator, und zwar so, dass die durch letzteren erzeugten Streifen in der Richtung zunehmender Dicke der Quarzplatte liegen, so wird das Azimuth des die Streifen erzeugenden, linear polarisirten Lichtes sich in dieser Richtung stetig ändern. Die

1) W. Betz, Eine Methode zur Bestimmung der Dicke und optischen Constanten durchsichtiger Metallschichten. Drude's Ann. **18**. p. 590—605 (1905).

2) W. Voigt, Die optischen Eigenschaften sehr dünner Metallschichten. Wied. Ann. **25**. p. 95—115 (1885).

3) P. Drude, Ueber die Reflexion und Brechung ebener Lichtwellen beim Durchgang durch eine mit Oberflächenschichten behaftete planparallele Platte. Wied. Ann. **43**. p. 126—157 (1891).

4) A. Cornu, Sur la polarisation elliptique par réflexion vitreuse et métallique. C. R. **108**. p. 917—923 (1889).

5) W. Voigt, Eine Methode zur Untersuchung des Polarisationszustandes von ultraviolettem Licht. Phys. Zs. **2**. p. 302—306 (1901).

6) R. S. Minor, Dispersion einiger Metalle, besonders für ultraviolette Strahlung. Drude's Ann. **10**. p. 581—622 (1903).

lurch die Streifen gehenden Strahlen sind genau wie vorher linear polarisirt, loch besitzen sie jetzt längs eines Streifens alle möglichen Azimuthe. Die Folge lavon ist, dass jetzt einige Stellen normal, andere parallel zum Azimuth des Analysators stehen; hier erscheinen die Streifen schwarz oder hell. Auf einer Strecke, wo die Drehung von 0 bis 2 π wächst, hat man längs des Streifens drei Minima der Intensität. Zwischen den Maxima erscheint der Streifen verwaschen, ausgelöscht. Wird die Drehung noch gesteigert, etwa indem man einen Doppelkeil benutzt, so wird das Gesichtsfeld nicht von gleichweit von einander liegenden dunkeln Streifen, sondern von ebensolchen Punktreihen erfüllt. Aendert man nun den Polarisationszustand des einfallenden Lichtes, so äussert sich die hervorgebrachte relative Phasenverzögerung wie beim Babinetcompensator in einer gleichmässigen Verschiebung der Stellen linearer Polarisation; eine Amplitudenänderung, d. h. Aenderung des Azimuths dieser Stellen wird dadurch erkannt, dass jetzt an anderen Stellen längs der Streifen linearer Polarisation die Polarisationsebene parallel bezw. normal zu dem Hauptschnitt des Analysators steht. Das Gesichtsfeld wird also von den soeben geschilderten, ähnlich gebildeten Punktreihen erfüllt. Diese hervorgebrachte Lagenänderung der Punktreihen in Bezug auf eine im Gesichtsfelde befindliche feste Marke ist dann der Gegenstand der Messung."

Dies das Princip der Methode. Auf Einzelheiten einzugehen, verbietet der Raum. Die Erscheinung wird photographiert, und die Ausmessung der Platten liefert die Phasendifferenz und das Amplitudenverhältniss mit einer Genauigkeit von 0.001 · $\lambda/2$ bezw. einigen Bogenminuten. Die Resultate geben wir in einem anderen Abschnitt.

B. Farbstofflösungen, feste Farbstoffe und verschiedene zusammengesetzte Substanzen. Messmethoden.

291. Ueber anomale Dispersion von **Farbstofflösungen** sind nach den Arbeiten Ketteler's und seiner Schüler noch eine Reihe Untersuchungen erschienen. Wir werden sie nur dann ausführlich besprechen, wenn sie neue Thatsachen oder erhebliche Verbesserungen der Methode bringen.

Zunächst müssen einige Bestimmungen von Hurion[1]) aus dem Jahre 1877, also vor Ketteler erwähnt werden. Hurion untersucht mittelst einer Totalreflexions- und einer Interferenzmethode die Brechung von Anilinblau-, Fuchsin- und Kaliumpermanganatlösungen und findet Uebereinstimmung mit den Kundt'schen Zahlen.

Christiansen[2]) hält die Methode, mit sehr spitzen Hohlprismen zu arbeiten, für die beste und giebt einige practische Constructionen solcher

1) A. Hurion, Recherches sur la dispersion anomale. Ann. éc. norm. (2) **6**. p. 367—412 (1877).

2) C. Christiansen, Ueber die Messung des Brechungsverhältnisses gefärbter Flüssigkeiten. Wied. Ann. **19**. p. 217—267 (1883).

Prismen und Messungsmethoden an, die er auf Kaliumpermanganatlösungen anwendet.

Sieben[1]) erweist in einer Polemik gegen v. Lang (vgl. § 109) die Thatsache anomaler Dispersion an Cyanin- und Fuchsinlösungen in Alcohol und Chloroform und studirt ihre Veränderung mit Temperatur und Concentration. Mit wachsender Temperatur soll die Dispersion des rothen Theiles zu-, die des blauen Theiles abnehmen, doch so, dass die Dispersion des Gesammtspectrums abnimmt. Rossi[2]) schreibt indessen diese Veränderung nur dem Lösungsmittel, nicht dem Farbstoff zu.

292. Stscheglayew[3]) gelingt es, mit sehr spitzen Prismen (brechender Winkel 1′ und 2′) die Dispersion stark concentrirter Fuchsinlösungen im Absorptionsstreifen zu verfolgen. Er benutzt die Methode gekreuzter Prismen und als Lichtquelle die Bogenlampe.

Für die concentrirtere Lösung erhält man auf diese Weise Werthe der ν zwischen 1.90 und 1.46. Die Anomalie ist also sehr beträchtlich.

293. Stöckl[4]) giebt sorgfältige Messungen der Dispersion und Extinction an schwach concentrirten alcoholischen Fuchsin- und Cyaninlösungen, der Extinction von Kaliumpermanganat in Wasser, und Jod in verschiedenen Lösungsmitteln. Er verwendet spitze Hohlprismen, ein Vierordt'sches Spectralphotometer, und die Sonne bezw. eine starke Glühlampe als Lichtquelle. Wir geben die Resultate der Dispersionsmessungen in Curvenform wieder, mit Einzeichnung der Curve für den festen Farbstoff und für das Lösungsmittel (vgl. Fig. 43 und Fig. 44). Wir sehen, wie sich sämmtliche Dispersionscurven in denjenigen Punkten schneiden, in denen die Curve des festen Farbstoffes die des Lösungsmittels schneidet, — eine nothwendige Folge der bekannten Mischungsregel

$$(\nu - 1)\frac{P}{D} = (\nu_1 - 1)\frac{p_1}{d_1} + (\nu_2 - 1)\frac{p_2}{d_2}, \tag{429}$$

in der ν, P und D Brechungsindex, Gewicht und Dichte der Mischung, ν_1, p_1, d_1 und ν_2, p_2, d_2 die entsprechenden Grössen für Lösungsmittel und gelösten Stoff bezeichnen.

Lischner[5]) findet diese Regel ebenfalls bestätigt an stark concentrirten Lösungen, die Metallglanz zeigen und sich nach der Methode der

1) G. Sieben, Ueber die Abhängigkeit der Brechungsexponenten anomal dispergirender Medien von der Concentration der Lösung und der Temperatur. Wied. Ann. **23**. p. 312—344 (1884).

2) P. Rossi, Sulla dispersione anomala della fucsina. Ist. Lomb. Rendic. (2) **35**. p. 1—8 (1902).

3) J. Stscheglayew, Sur la dispersion de la lumière dans les solutions de fuchsine. J. de phys. (3) **4**. p. 546—551 (1895).

4) K. Stöckl, Messungen über die Dispersion und Absorption von Lösungen anomal brechender Substanzen bis zu grossen Verdünnungen. Diss. München (1900).

5) E. Lischner, Ueber die elliptische Polarisation des Lichtes bei der Reflexion an Lösungen von Körpern mit Oberflächenfarben. Drude's Ann. **12**. p. 964—983 (1903).

Ietallreflexion untersuchen lassen. Sie gilt recht gut ausserhalb des Aborptionsstreifens, weniger gut innerhalb. Neue Messungen sind darum **wünschenswerth.**

294. Fricke[1]) bestimmt die Dispersion von Fuchsin-, Malachitgrün-, **Auramin-** und Methylenblaulösungen im Ultraviolett mittelst einer von **Straubel** angegebenen photographischen Interferenzmethode. Die

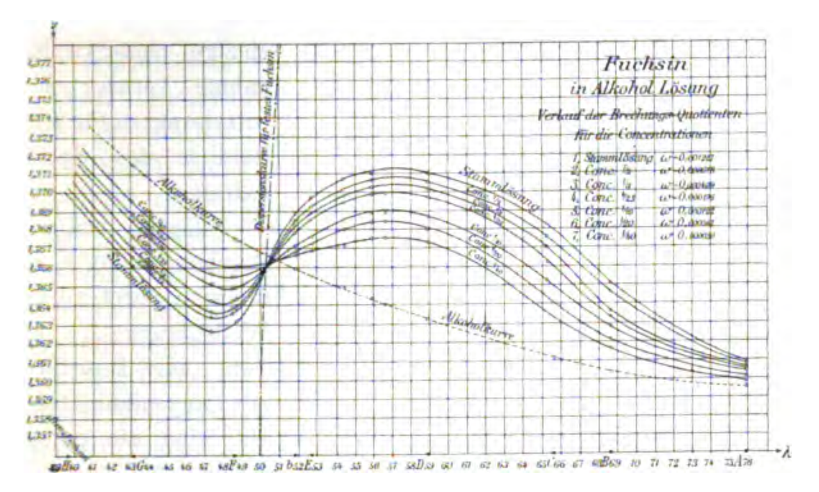


Fig. 43.

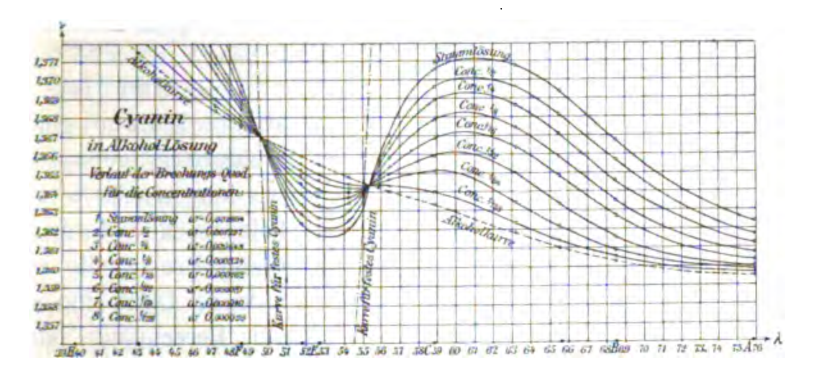


Fig. 44.

Lösung wird in sehr dünner, schwach keilförmiger Schicht zwischen zwei Quarz- bezw. Flussspathplatten eingeschlossen, und die Schicht in horizontaler Lage in die Brennebene des (senkrecht stehenden) Collimators eines Spectrographen gebracht. Aus der Schicht wird senkrecht zur Keilkante ein 1 mm breiter Streifen herausgeblendet. Beleuchtet man nun diesen Streifen mit senkrecht einfallendem parallelem Licht einer Funkenstrecke (vermittelst eines innerhalb des Collimatorrohres angebrachten totalreflectirenden Prismas

1) W. Fricke, Ueber Brechungsexponenten absorbirender Flüssigkeiten im ultravioletten Spectrum. Drude's Ann. 16. p. 865—889 (1905).

nebst Linse und seitlich zum Rohre angebrachter Funkenstrecke), so erzeugt das Prisma des Spectrographen, wenn seine brechende Kante dem Streifen parallel ist, in der Brennebene des Fernrohrs ein Linienspectrum, dessen einzelne Linien durch Interferenzstreifen, oder besser gesagt, Interferenzflecken wie ein Centimetermaassstab in helle und dunkle Abtheilungen aufgelöst sind. Eine einzige photographische Aufnahme vermag somit diese Interferenzen für einen grossen Bereich des Spectrums zu fixiren.

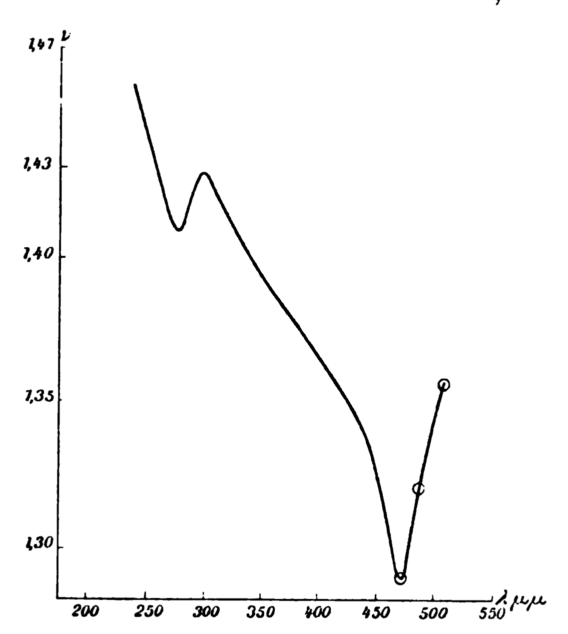


Fig. 45. Dispersionscurve einer 12procentigen alcoholischen Fuchsinlösung nach Fricke.

Kennt man nun den Brechungsindex ν_2 der Lösung für eine Spectrallinie von der Wellenlänge λ_2, ist m_2 die Zahl der Interferenzstreifen pro Längeneinheit dieser Linie, und sind die entsprechenden Grössen für eine andere Linie ν_1, λ_1, m_1, so ist:

$$\nu_1 = \frac{\nu_2 \lambda_1 m_1}{\lambda_2 m_2}.$$

ν_2 wird für eine bestimmte Linie mit einem spitzen Hohlprisma gemessen. Die m werden innerhalb einer Einheitsstrecke gezählt, und eventuelle Bruchtheile genau gemessen. Dann sind alle Daten zur Berechnung der Dispersionscurve gegeben.

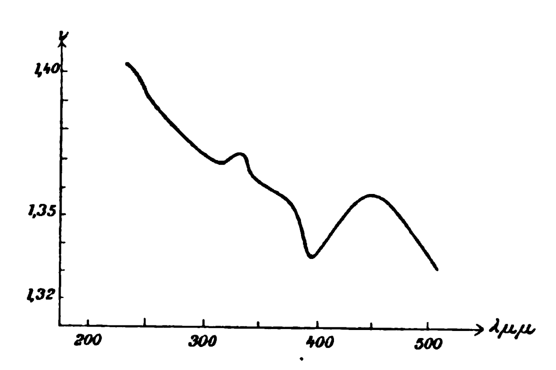


Fig. 46. Dispersionscurve einer 8procentigen Malachitgrün-Wasserlösung nach Fricke.

Die Genauigkeit ist um so grösser, je dicker die Schicht und damit die Anzahl der Interferenzstreifen ist. Daraus ergeben sich Schwierigkeiten für die Messungen innerhalb des Absorptionsstreifens. Nur bei sehr geringer Schichtdicke und nicht zu grosser Concentration bezw. Absorption kommen die Interferenzstreifen zu Stande. Bei starken Concentrationen wird darum die Methode spitzer Hohlprismen zu Hülfe genommen.

Fig. 45—48 enthalten die Resultate der Messungen. Man erkennt beim Fuchsin die anomale Dispersion im ultravioletten Absorptionsstreifen. Die

urch Kreise bezeichneten Curvenwerthe sind nach der Prismenmethode ge-
ronnen.

295. Puccianti[1]) hat eine hübsche Interferenz-Methode zum tudium der anomalen Dispersion in nicht zu stark absorbirenden Lösungen ngegeben. Er entwirft das von einem Jamin'schen Interferentialrefractor er-eugte, horizontale Streifen-ystem auf den verticalen Spalt eines Spectrometers. Bei Anwendung weissen Lichtes erscheint dann ein, von Roth nach Violett convergirendes System dunkler Streifen im Spectrum. Bringt man nun in den Gang der Strahlen des Interferometers ein Glasgefäss mit parallelen Wänden, das durch eine Zwischenwand in zwei Abtheilungen zerlegt ist, und setzt der einen Abtheilung tropfenweise Farbstofflösung zu, so verschieben sich die Streifen. Aus der Zahl der an irgend einer Stelle des Spectrums durch eine Nulllage hindurchgehenden Streifen und der Wellenlänge der Farbe ergiebt sich der zugehörige Brechungsindex. Ausserdem gewährt das Spectrum direct den Anblick anomaler Dispersion. Die Streifen erhalten nämlich im Gebiet der Absorptionsstreifen Knickungen, wie Fig. 49 schematisch zeigt.

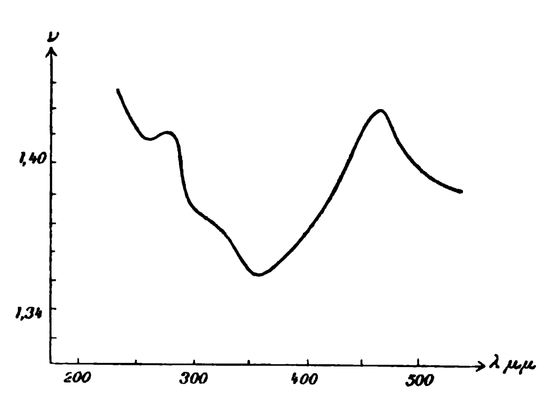


Fig. 47. Dispersionscurve einer 6 procentigen Auramin-Alcohollösung nach Fricke.

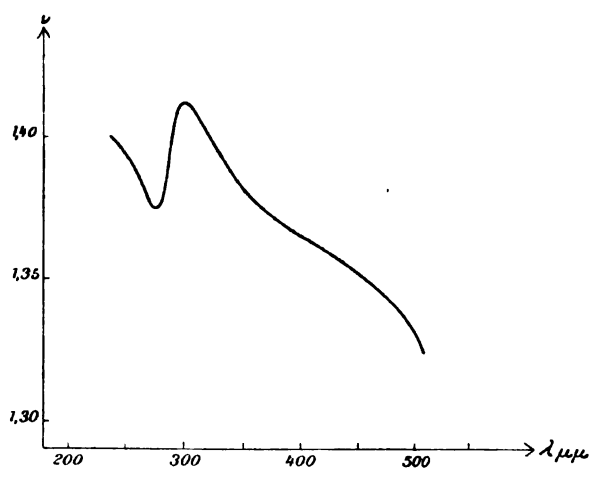


Fig. 48. Dispersionscurve einer 12.6 procentigen Methylenblau-Wasserlösung nach Fricke.

Die Methode wird angewandt am Oxyhämoglobin und frischem Blut. Es werden aber nicht Zahlenresultate, sondern nur Curven der gemessenen Verzögerungen gegeben, die ebenfalls den Gang anomaler Dispersion zeigen. Die Variationen des Brechungsindex betragen, wenn berechnet, nur einige Einheiten der fünften Decimale.

1) L. Puccianti, Dispersione anomala della ossiemoglobina. Nuovo Cim. **2**. p. 257—264 (1901). Nat. Rundschau p. 22 (1905).

296. Wood[1]) hat nach Pflüger eine zweite Methode zur Herstellung **fester Cyaninprismen** angegeben. Eine kleine Quantität des Farbstoffes wird auf einem Spiegelglasplättchen durch Erhitzen über dem Bunsenbrenner geschmolzen, ein zweites, heisses Glasplättchen auf die Flüssigkeit gelegt und das Ganze so zusammengedrückt, dass die Glasplatten einen kleinen Winkel miteinander bilden. Man erreicht dies am einfachsten, indem man auf die eine Kante der unteren Platte einen Cartonstreifen legt. Sobald das ganze erkaltet ist, kann man die eine Platte durch einen Hammerschlag absprengen, und erhält so ein sehr schönes Cyaninprisma mit vortrefflich spiegelnder Oberfläche. Am besten lassen sich brechende Winkel von 10′—15′ erzielen An diesen kann man Messungen im durchsichtigen Theile des Spectrums mit ziemlicher Genauigkeit anstellen. Für Messungen im Absorptionsstreifen sind sie indessen zu dick. Doch gelingt es Wood und Magnusson[2]), mit Hülfe

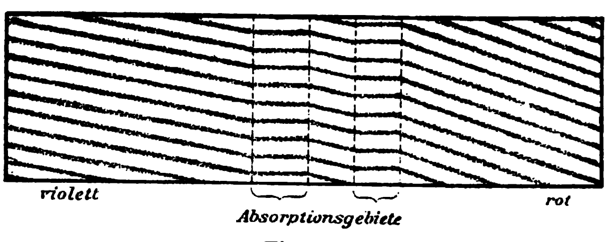


Fig. 49.

einer im Luftbade zur Temperatur des Schmelzpunktes erwärmten Presse, einige gute Prismen mit Winkeln von ungefähr 30 Secunden zu erhalten. An diesen wurden Messungen auch im Streifen angestellt, und so eine Dispersionscurve erhalten, die mit der von Pflüger erhaltenen im Allgemeinen übereinstimmt und deren mittlere Fehler ungefähr dieselben sind, wie dort. Die vorhandenen Unterschiede sind wohl dadurch zu erklären, dass das Cyanin in seinen optischen Eigenschaften durch den Process der Schmelzung verändert worden ist. Man erkennt dies daran, dass die Oberflächenfarbe im Moment der Schmelzung sich ändert, und dann nach dem Erstarren dieselbe bleibt. Auch ist es möglich, dass das Cyanin eine etwas andere chemische Constitution hatte, eine in der photographischen Technik bei den käuflichen Cyaninsorten bekannte Erfahrung.

Die Prismen mit grossem brechendem Winkel sind vorzüglich zur objectiven Demonstration geeignet. Wood kreuzt sie mit kleinen Beugungs-

---

1) R. W. Wood, The anomalous dispersion of cyanin. Phil. Mag. (5) **46.** p. 380—386 (1898). — On cyanine prisms and a new method of exhibiting anomalous dispersion. Phil. Mag. (6) **1.** p. 624—627 (1901). Proc. Phys. Soc. London **17.** p. 671—674 (1901). Chem. News **83.** p. 107 (1901).

2) R. W. Wood and C. E. Magnusson, The anomalous dispersion of cyanin. Bull. Univ. Wisconsin Nr. 41. p. 248—296 (1900). Proc. Phys. Soc. London **17.** p. 542—552 (1900). Phil. Mag. (6) **1.** p. 36—45 (1901).

gittern (photographischen Copieen eines Originalgitters). Blickt man durch diese Combination nach einer Lichtquelle, so sieht man, wie bei der Methode gekreuzter Prismen, sehr hübsche verzerrte Spectra verschiedener Ordnungen.

297. Wood versucht nach der Pflüger'schen Methode und mit Hülfe der Prismen mit grossem brechendem Winkel die Dispersion im Ultraviolett zu messen. Er findet indessen Undurchlässigkeit unterhalb $372\mu\mu$, ein Factum, dass er durch photographische Aufnahmen des Absorptionsspectrums unzweifelhaft macht.

Nun hatte Pflüger nach derselben Methode keine solche Absorption im Ultraviolett bei seinen Cyaninschichten nachweisen können. Er wiederholt[1]) die Messungen mit demselben Cyaninpräparat, und findet dies zunächst bestätigt. Indessen bei Verwendung von 6 Cyaninschichten findet er einen schwachen Absorptionsstreifen, der etwa bei $340\mu\mu$ beginnt und das gesammte, auf der photographischen Platte sichtbare Ende des Spectrums vernichtet.

Von wie hohem theoretischem Interesse diese Entdeckung ist, haben wir in § 245 besprochen. Liessen sich doch die Differenzen zwischen Erfahrung und Theorie nicht anders erklären, als durch die Existenz eines wenngleich schwachen Absorptionsstreifens im Ultraviolett, der somit von der Theorie vorausgesagt worden ist.

Andererseits geht daraus klar hervor, dass Wood's Cyanin (Absorption schon bei $372\mu\mu$ sehr stark) durch den Process der Schmelzung verändert war oder von verschiedener chemischer Beschaffenheit sein musste.

Wood bestimmt die ν auch mittelst eines Michelson'schen Interferometers. Die Hälfte einer Planparallelplatte wird mit einer Cyaninschicht bedeckt, die Platte in den Weg eines der beiden interferirenden Strahlen gebracht, das Interferometer mit monochromatischem Licht erleuchtet, und das Interferenzspectrum photographirt. Aus der Verschiebung der Interferenzstreifen lassen sich die ν berechnen. Die Dicke der Schichten wird indessen nicht gemessen, sondern aus den mittelst prismatischer Ablenkung bestimmten ν im Roth berechnet. Die Uebereinstimmung mit den direct bestimmten Werthen ist ziemlich gut. Die Abweichungen sind leicht durch die Verschiedenheit zwischen geschmolzenem und aus alcoholischer Lösung niedergeschlagenem Cyanin (letzteres Verfahren wurde hier angewandt) zu erklären.

Mit dieser Methode gelingt die Bestimmung von ν bis $356\mu\mu$. Die Curve zeigt am Beginn des Absorptionsstreifens ein entschieden steileres Ansteigen.

---

1) A. Pflüger, Drude's Ann. 8. p. 230—232 (1902).

298. Mit anderen Farbstoffen gelingt die Herstellung solcher Prismen durch Schmelzung nicht. Dagegen findet Wood[1] im **Nitrosodimethylanilin**, einem hellgelben Farbstoff, eine höchst interessante Substanz. Sie lässt fast das ganze sichtbare Spectrum durch, dann folgt eine starke Absorptionsbande im Violett und Ultraviolett bis etwa 380 $\mu\mu$, und hierauf ein Durchsichtigkeitsgebiet bis etwa 280 $\mu\mu$. Keine andere bekannte Substanz zeigt ein derartiges Verhalten. Wood benutzt sie zur Herstellung ultraviolett durchlässiger Schirme, indem er sie mit Kobalt- und Signalgrünglas zu einer im sichtbaren Spectrum undurchlässigen Combination vereinigt.[2] Der Farbstoff schmilzt bei 85° C., verdampft ohne Zersetzung, und lässt sich somit leicht im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand untersuchen.

Im festen Zustand ist der Farbstoff krystallinisch und doppeltbrechend. Prismen lassen sich darum nicht anfertigen. Er ist dichroitisch; das ordentliche und ausserordentliche Spectrum zeigen Absorptionsbanden bei 360 bezw. 460 $\mu\mu$.

Verflüssigt und durch einen Strom heisser Luft gerade auf dem Schmelzpunkte erhalten, lässt er sich leicht in Hohlprismen untersuchen. Die Absorptionsstreifen erstrecken sich von 490—370, 280—210 und bis zum Ende des photographirten Spectrums (ca. 186 $\mu\mu$). Die Durchlässigkeit im sichtbaren Spectrum und zugleich seine Dispersion daselbst sind so gross, dass man folgendes, nur für einen durchsichtigen Körper anwendbare Verfahren zur Bestimmung der Brechungsindices in diesem Gebiete anwenden kann.

Man setzt ein Nicol vor ein Spectroscop mit gerader Durchsicht, und blickt durch diese Combination unter verschiedenem Einfallswinkel auf die Oberfläche des flüssigen Farbstoffes. Man sieht dann im Spectrum eine Bande, die sich mit Veränderung des Einfallswinkels φ verschiebt. Für die ausgelöschte Farbe ist φ offenbar der Winkel des Polarisationsmaximums und $\nu = tg\, \varphi$. Bei Glas und anderen durchsichtigen Substanzen sieht man diese Erscheinung nicht, da die Dispersion zu gering, das Polarisationsmaximum für die verschiedenen Farben darum nahezu dasselbe und die Bande so breit ist, dass practisch das ganze Spectrum verdunkelt wird. Hier dagegen ist die Dispersion sehr gross und darum φ für verschiedene Farben sehr verschieden. Man erkennt dies auch, wenn man das reflectirte Licht durch das Nicol betrachtet. Mit Veränderung des φ tritt dann eine ausgesprochene Aenderung der Oberflächenfarbe ein. In Grün, wo die Dispersion am stärksten ist, ist die Bande genügend scharf, um eine Messung zu gestatten, und die so bestimmten ν stimmen mit den durch prismatische Ablenkung gewonnenen überein.

---

1) R. W. Wood, The anomalous dispersion, absorption and surface color of Nitrosodimethyl-aniline. Proc. Amer. Acad. **39**. p. 51—66 (1903). Phil. Mag. (6) **6**. p. 96—112 (1903).

2) R. W. Wood, On screens transparent only to ultra-violet light and their use in spectrum photography. Phil. Mag. (6) **5**. p. 257—263 (1903). Astrophys. Journ. **17**. p. 133—140 (1903).

Im Ultraviolett bestimmt Wood die ν nach der Methode gekreuzter Prismen (§ 100), indem das verzerrte Spectrum photographirt und die Platte ausgemessen wird. Im Absorptionsstreifen misst er für die Wellenlänge des Maximums der Absorption die Constanten der elliptischen Polarisation (vgl. § 277 ff.), um aus den Metallreflexionsformeln das ν zu berechnen. Endlich wird das Absorptionsspectrum photographirt und daraus auf die ungefähre Gestalt der Absorptionscurve geschlossen. Sämmtliche Resultate sind in Figur 50 wiedergegeben.

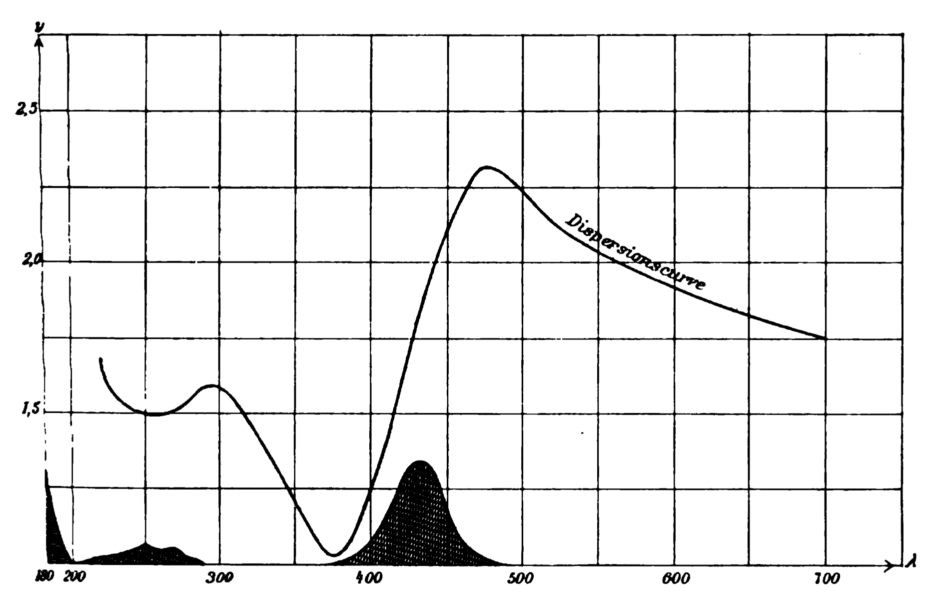


Fig. 50. Dispersion und Absorption des festen Nitrosodimethylanilins nach Wood.

Im gasförmigen Zustand haben wir keine scharfen Absorptionslinien, wie bei anderen Gasen, sondern eine breite Bande bei 340 $\mu\mu$.

Die Dispersion im sichtbaren Spectrum wird nun mittelst der dreiconstantigen Sellmeier'schen Formel

$$\nu^2 = a + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}$$

berechnet, die sich den Verhältnissen ziemlich gut anpasst. Die Werthe der Constanten sind

$$a = 2.13; \quad D = 0.53; \quad \lambda_m = 43.1 \text{ (in } 10\,\mu\mu \text{ gemessen).}$$

Das berechnete λ_m stimmt mit dem beobachteten 430 $\mu\mu$ gut überein. Die Existenz der weiteren ultravioletten Absorptionen wird dadurch angezeigt, dass $a > 1$ ist. Man muss diese Absorptionen durch mindestens ein weiteres Summenglied ausdrücken, wenn man die Formel auch im durchsichtigen Theile des Ultraviolett anwenden will.

Wir schreiben darum

$$\nu^2 = 1 + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} + \frac{D_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_1}^2}.$$

Im sichtbaren Spectrum sind wir nun so weit von λ_{m_1} entfernt, dass $\lambda_{m_1}^2$ klein gegen λ^2 ist. Also ist $\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{m_1}^2}$ practisch $= 1$, und

$$a = 2.13 = 1 + D_1,$$

also

$$D_1 = 1.13.$$

Dann ergiebt sich mittelst des beobachteten Werthes ν für $340\,\mu\mu$,

$$\lambda_{m_1} = 180\,\mu\mu,$$

und daraus berechnet sich

$\lambda = 360\,\mu\mu$;	ν (beobachtet) $= 1.05$;	ν (berechnet) $= 1.08$.
$\lambda = 310\,\mu\mu$;	ν „ $= 1.43$;	ν „ $= 1.42$.

Also selbst bei dieser angenäherten Formel gute Uebereinstimmung, die sich freilich in den Absorptionsstreifen hinein nicht fortsetzen lässt.

299. Die Constanten des **festen Fuchsins** sind in neuester Zeit noch einmal von Cartmel[1]) bestimmt worden. Zur Messung von ν benutzt er das Interferometer, das aber im Gegensatz zu Wood innerhalb des Absorptionsstreifens nur sehr mangelhafte Resultate giebt, insofern die Werthe um 60 % differiren. Der Grund liegt wohl darin, dass Wood die zuverlässigere Methode benutzte, die Interferenzstreifen photographisch zu fixiren, und dann erst auszumessen. Nur im Roth sind die Werthe genau genug, um die Gestalt der Dispersionscurve zu bestimmen. Sie liegt niedriger als bei Pflüger, was auf andere chemische Beschaffenheit des Fuchsins zurückgeführt wird, trotzdem es derselben Quelle, allerdings 7 Jahre später entstammte. Eine andere Fuchsinprobe ergab vollständig andere Resultate, ein Beweis dafür, wie wenig sich die Resultate verschiedener Beobachter vergleichen lassen, wenn man nicht sicher ist, genau dasselbe Präparat zu haben.

Auch die $\varkappa$ werden von Cartmel nach derselben Methode, wie von Pflüger, bestimmt. Die Uebereinstimmung ist wiederum aus denselben Gründen mangelhaft.

300. Coblentz[2]) misst die **Absorption fester Farbstoffe im Ultraroth,** indem er Fuchsin- und Cyaninspiegel auf Steinsalzplatten niederschlägt,

---

1) W. B. Cartmel, The anomalous dispersion and selective absorption of Fuchsin. Phil. Mag. (6) **6**. p. 213—227 (1903).

2) W. W. Coblentz, Note on the selective absorption of Fuchsine and Cyanine. Phys. Rev. **16**. p. 119—122 (1903).

— erstere **durch** Eintrocknen einer dicken Paste aus Fuchsinpulver und Alcohol, **und** Abwischen mit einem alcoholfeuchten Tuch bis zu geeigneter Dicke, — **letztere** durch Schmelzung. Mit einem Radiometer wird die Absorptionscurve von 0.7μ bis 16μ aufgenommen (vgl. Fig. 51). Bei beiden Substanzen zeigt sich ein auffallend ähnlicher Gang der Absorption: ein flacher Streifen zwischen 2.3 und 5.4μ, mit Maximum bei 3.5μ; ein steiler, doppelter Streifen zwischen 5.5 und 9.5μ, mit Maximis bei 6.5 bezw. 8.2μ. Die Aehnlichkeit der Curven lässt auf chemische Verwandtschaft des, seiner Constitution nach bisher unbekannten Cyanins mit dem Fuchsin schliessen.

301. Gefärbte Didym-, Uran- und Kobaltgläser hat Winkelmann[1]) untersucht. Mit einem von Schott—Jena in besonders starker Färbung her-

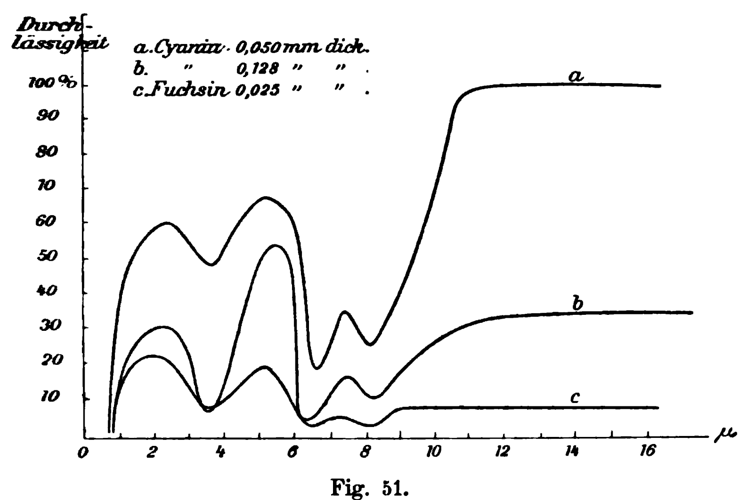


Fig. 51.
Durchlässigkeit von Cyanin und Fuchsin im Ultraroth nach Coblentz.

gestellten Glasprisma wurde ein farbloses Prisma nach dem Beispiel Soret's verbunden. Die Dispersion des Glases selbst wird dadurch aufgehoben. Wendet man nun durch Einschaltung eines zweiten Glasprismas die Methode gekreuzter Prismen an, wobei über den Spalt ein Haar gespannt ist, so zeigt das zu einer Linie ausgezogene Bild dieses Haares deutliche Knickungen in der Nähe der Absorptionsstreifen.

302. In neuerer Zeit sind einige Versuche[2]) gemacht worden, die optischen Constanten aus dem **Reflexionsvermögen** zu bestimmen. Bei senk-

---

1) A. Winkelmann, Zur anomalen Dispersion gefärbter Gläser. Wied. Ann. **40**. p. 661—664 (1890).

2) E. Hagen und H. Rubens, Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultrarother Strahlen in dünnen Metallschichten. Verh. d. phys. Ges. **4**. p. 55—63 (1902). — P. G. Nutting, Ueber ein neues Interferenzphotometer und über das Reflexionsvermögen von Selenium, Cyanin und Glas für ultraviolette Strahlen. Phys. Zs. **4**. p. 201—206 (1903). — The ultraviolet reflecting power of selenium, cyanine and glass. Phys. Rev. **16**. p. 129—139 (1903).

rechtem Auffall des Lichtes ist nach Cauchy der Procenttheil des reflectirten Lichtes (vgl. § 331):

$$R = \frac{(\nu - 1)^2 + \varkappa^2}{(\nu + 1)^2 + \varkappa^2}.$$

Misst man R und kennt man eine der Grössen ν oder $\varkappa$, so kann man die andere berechnen. Indessen ist es schwierig, R mit einer für diesen Zweck genügenden Genauigkeit zu bestimmen, und die Methode ist darum nicht zu empfehlen.

Nichols [1]) hat auf diese Weise die Dispersion des Quarz (vgl. § 263) in denjenigen Regionen (bis $8\,\mu$) bestimmt, wo die Absorption noch so schwach ist, dass man $\varkappa$ gegen ν vernachlässigen, also die gewöhnliche Fresnel'sche Reflexionsformel anwenden kann.

303. Zum Schluss müssen wir noch eine Fehlerquelle bei den Messungen an Farbstoffen erwähnen, die sich indessen leicht umgehen lässt, nämlich ihre bekannte **Lichtempfindlichkeit.** Es ist eine selbstverständliche Vorsichtsmaassregel, die Herstellung der Präparate nicht im hellsten Tageslicht, oder gar Sonnenlicht vorzunehmen, und sie so bald als möglich zur Messung zu benutzen. Thut man dies, so ist man gegen optische Veränderungen (Verblassung usw.) völlig geschützt, da diese nur sehr langsam vor sich gehen, es sei denn, dass man mit einer so intensiven Lichtquelle, wie die Sonne arbeitet. In letzterem Falle kann, wie Pflüger [2]) mittheilt, die Veränderung sehr schnell erfolgen. Nutting [3]) hat die Veränderungen, die ein durch Schmelzung auf Glas ausgebreiteter Cyaninspiegel erleidet, genauer beschrieben. Die ursprünglich messinggelbe Farbe wird schnell pflaumenroth, und nach einiger Zeit schwarzblau. Die Wirkung wird fast ausschliesslich hervorgerufen durch diejenigen Strahlen, die das Cyanin absorbirt. Mit der Veränderung verschwindet die anomale Dispersion im sichtbaren Gebiet mit ihren characteristischen Begleiterscheinungen. Durch Schmelzung des Cyanins (z. B. Wiedereinschmelzung des Cyaninspiegels) wird der frühere Zustand wieder hergestellt. Die Wirkung des Lichtes beruht also in einer mit Zerstörung des Resonanzvermögens verbundenen Spaltung der Molecüle, eine Erscheinung, die auch für die Erklärung des Absorptionsvorganges nicht ohne Bedeutung sein wird, und entsprechend berücksichtigt werden sollte. Es wäre ferner interessant, festzustellen, ob der Absorptionsstreifen mit fortschreitender Zersetzung an andere Stellen des Spectrums wandert.

Uebrigens ist das Fuchsin sehr viel lichtbeständiger als Cyanin.

---

1) E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**. p. 401—417 (1897).

2) A. Pflüger, Wied. Ann. **65**. p. 21 (1898).

3) P. G. Nutting, The effect of light on cyanin. Nat. **66**. p. 416 (1902). — Phys. Zs. **4**. p. 201—206 (1903). Phys. Rev. **16**. p. 129—139 (1903).

Möglicher Weise sind auch die verschiedenen Resultate verschiedener Beobachter an denselben Farbstoffen durch ungenügende Beachtung der Lichtempfindlichkeit zu erklären.

C. Dispersion der chemischen Elemente.

Metalloide im festen und flüssigen Zustand.

304. Jod. Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff hat Hurion[1]) gemessen. Er benutzt dazu ein Hohlprisma mit einer oberen und unteren Abtheilung. Die obere wird mit reinem Schwefelkohlenstoff, die untere mit der Lösung gefüllt. Man erhält dann zwei Spectren über einander, und kann bei Verwendung von Sonnenlicht direct die Differenzen der Verschiebungen der Fraunhofer'schen Linien ablesen. Lösung und Lösungsmittel lassen sich auf diese Weise bequem auf gleicher Temperatur halten, was bei der grossen Temperaturabhängigkeit der Brechung des Schwefelkohlenstoffs nothwendig ist.

Tabelle 41.

Brechungsindices einer Jod-Schwefelkohlenstofflösung nach Hurion (Verhältniss 1/499).

Fraunhoferlinie	Lösung	Schwefelkohlenstoff	Differenz
C	1.622141	1.621904	0.000237
G	1.677350	1.677190	0.000160.

Die Temperatur ist nicht angegeben. Die Differenz zeigt anomale Dispersion an. Mittelst der Mischungsregel (429) auf pag. 552 berechnet Hurion hieraus die folgende Tabelle:

Tabelle 42.

Brechungsindices des festen Jods nach Hurion.

Fraunhoferlinie		
C	2.074	(1.894)
G	1.982	(1.838).

Rechnet man die für Joddampf erhaltenen ν (vgl. § 318) nach derselben Formel auf den festen Zustand um, so bekommt man die eingeklammerten Zahlen der Tabelle 42.

Diese gewiss bemerkenswerthe Rechnung wird bestätigt durch Messungen von Coblentz,[2]) dem wir eine sorgfältige Untersuchung der Absorption von Jod-Schwefelkohlenstoff-Lösungen und seiner Absorption und Dispersion im festen und flüssigen Zustande bis weit ins Ultraroth verdanken. Uns interessiren daraus die folgenden Angaben. Festes Jod ist von ca. 1 μ

---

1) A. Hurion, Recherches sur la dispersion anomale. Ann. éc. norm. (2) **6.** p. 367—412 (1877).

2) W. W. Coblentz, Some optical properties of Jodine. Phys. Rev. **16.** p. 35—50 (1903). The absorption of solid and liquid Jodine. Phys. Rev. **16.** p. 72—93 (1903). **17.** p. 51—59 (1903).

bis 13 μ (soweit wurde gemessen), gut durchsichtig, mit Ausnahme einer Bande bei 7,4. Von 1 μ abwärts wird das ganz sichtbare Spectrum stark absorbirt. Die Dispersion im Roth, wo die Durchsichtigkeit noch genügend gross ist, wurde nach Wood'scher Methode an durch Schmelzung hergestellten Prismen gemessen. Die Resultate zeigt Tabelle 43. Flüssiges Jod wurde nur bis 2.7 μ untersucht. Es ist von 1 μ bis 2.7 μ sehr viel durchsichtiger als festes. Seine Absorption hängt nicht von der Temperatur ab. Die Brechungsindices sind dieselben, wie im festen Zustand.

Tabelle 43.

Brechungsindices von festem und flüssigem Jod nach Coblentz und Hurion.

λ	Fest		Flüssig
	Hurion ber.	Coblentz beob.	Coblentz beob.
671		2.07	2.06
656	2.07		
610		2.00	2.00
589		1.96	1.97
431	1.98		

305. Kohle. An Lampenrussschichten, sowie an Schichten, wie sie durch Zerstäuben des Fadens einer Glühlampe erzeugt werden, hat Wood[1]) anomale Dispersion nachgewiesen. Er findet sowohl mittelst der Interferenzmethode, wie auch an Russprismen, die sich durch Verschieben einer Glasplatte über einer stark russenden Flamme erzeugen lassen, eine stärkere Brechung der rothen als der blauen Strahlen.

Es ist von vornherein wahrscheinlich, und durch die Untersuchungen von Stark[2]) erhärtet, dass solche Kohle- oder Russschichten eine mit der Art der Herstellung wechselnde, poröse Structur besitzen. Eine sehr sorgfältige Untersuchung von Clark[3]) bestätigt diese Annahme. Er untersucht Schichten, wie sie durch Zerstäubung einer Kathode von verkohltem Zucker (neben dem Diamant die reinste herstellbare Kohle) im Vacuum hergestellt werden können, sowie die Schichten aus Glühlampenbirnen. Die Dicke der ersteren schwankt zwischen 0 und 10 μ. Mittelst einer Interferenzmethode bestimmt er die Dispersion, mit dem Spectralphotometer Absorption und Reflexion.

Die Dispersion der Kathodenschichten zeigt langsames Ansteigen vom Roth zum Blau, mit Andeutung einer schwachen Anomalie bei etwa 610 $\mu\mu$.

1) R. W. Wood, The anomalous dispersion of carbon. Proc. Phys. Soc. London **17**. p. 657—663 (1901). Phil. Mag. (6) **1**. p. 405—410 (1901). The optical properties of carbon films. Bull. amer. Phys. Soc. **1**. p. 57 (1900).

2) J. Stark, Untersuchungen über Russ. Wied. Ann. **62**. p. 353—367 (1897).

3) H. A. Clark, Optical properties of carbon films. Phys. Rev. **23**. p. 422—443 (1906).

in einem Falle z. B. $\nu = 1.589$ für $657\,\mu\mu$, und $\nu = 1.635$ für $508\,\mu\mu$. Stärkere Anomalie zeigen die Glühlampenschichten; z. B.

λ	ν
$650\,\mu\mu$	1.662
$610\,\mu\mu$	1.572
$510\,\mu\mu$	1.741.

Das Reflexionsvermögen der Kathodenschichten verringert sich vom Roth gegen das Blau, mit einem schwachen Ansteigen bei ca. $630\,\mu\mu$. Die Absorption wächst, um im entfernten Ultraviolett sehr gross zu werden. Abgegrenzte Absorptionsstreifen sind nicht bemerkbar. Die Resultate sind für verschiedene Schichten quantitativ verschieden, qualitativ nahezu die gleichen.

Die angedeutete Anomalie bei etwa $610\,\mu\mu$ würde ein Maximum der Absorption in diesem Bereich andeuten. In Uebereinstimmung damit haben Nichols und Blake[1]) mit steigender Temperatur ein im höheren Maasse wachsendes Emissionsvermögen der Glühlampe für Gelb, als für Roth und Blau gefunden. Die Versuche bedürfen gründlicher Nachprüfung.

Wir besprechen an dieser Stelle die Versuche von Nichols[2]) am **Asphalt.** Photometrische Messungen an dünnen Schichten ergeben folgende Werthe der Absorptionsconstanten $K = \frac{4\pi\varkappa}{\lambda}$ (vgl. pag. 292; λ ist in Centimetern ausgedrückt).

λ in $\mu\mu$	K
730	1256
680	1558
656	1813
617	2362
589	2631

Diesem Verhalten entsprechend zeigt Asphalt im gelbgrün beginnende anomale Dispersion, wie an einem spitzen Prisma constatirt wurde:

λ	ν
670	1.6209
610	1.6282
589	1.6351
568	1.6339

306. Selen. Selen verhält sich in seinen metallischen Modificationen für alle Wellenlängen wie ein Metall, in seinem glasigen Zustande dagegen im Roth wie ein durchsichtiger Körper. Im Gelb beginnt Absorption, die vom Blau ab stark genug ist, um metallische Reflexion zu erzeugen. Der Körper ist darum optisch sehr interessant, und häufig untersucht worden.

---

1) E. L. Nichols, The visible radiation from carbon. Proc. Amer. Acad. **37**. p. 37—118 (1901). Phys. Rev. **13**. p. 65—80, 129—144 (1901). — E. L. Nichols and Blaker, A further note on the visible radiation from carbon. Phys. Rev. **13**. p. 378—380 (1901).

2) E. L. Nichols, On some optical properties of asphalt. Phys. Rev. **71** p. 204—208 (1902).

Im sichtbaren Spectrum hat Sirks[1]) mittelst Newtonscher Ringe, Martens[2]) mittelst prismatischer Ablenkung gemessen. Es zeigt sich starkes Ansteigen der Curve gegen den Absorptionsstreifen. Eine sehr sorgfältige Untersuchung verdanken wir Wood.[3]) Er fertigt die Prismen nach derselben Methode an, wie beim Cyanin (vergl. § 296). Die Durchsichtigkeit des Selens erlaubt einen brechenden Winkel von 4—5°. Ferner stellt er dünne Schichten auf Glas durch Zerstäubung einer Selenkathode im Vacuum her, und misst die ν mittelst der in § 296 beschriebenen Interferenzmethode.

Die $\varkappa$ bestimmt er angenähert, indem er eine, mit einer Selenschicht halb bedeckte Glasplatte auf eine photographische Platte legt, und ein Spaltbild (in verschiedenem monochromatischen Licht) darauf entwirft. Der Unter-

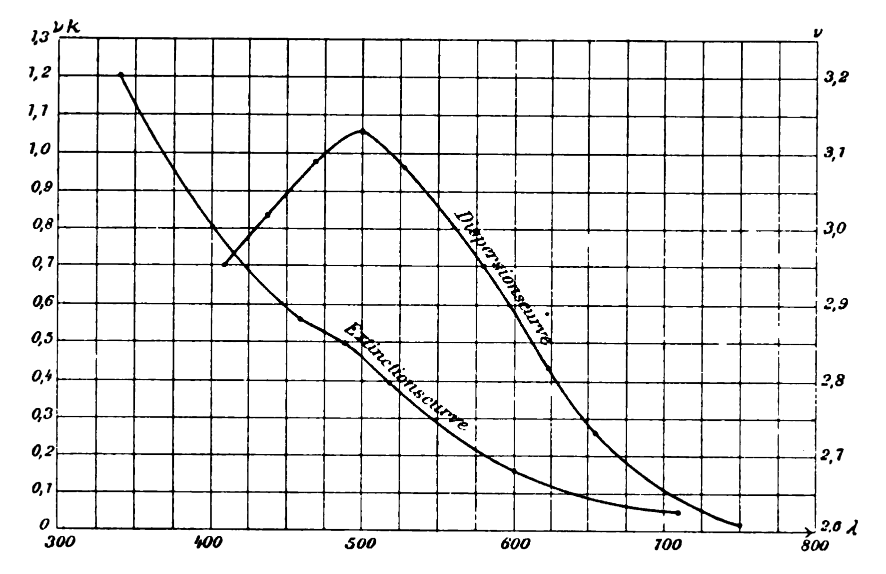


Fig. 52. Dispersion und Absorption des Selens nach Wood.

schied der Schwärzung zwischen den absorbirten und nicht absorbirten Theilen des Spaltbildes lässt sich mittelst einer Schwärzungsscala bestimmen.

Im Ultraviolett wird folgende Methode angewandt. Man bedeckt die eine Hälfte des Spaltes einer Rowland'schen Gitteraufstellung mit der auf Quarz niedergeschlagenen Selenschicht und photographirt das Spectrum, indem man die mit Selen bedeckte Spalthälfte so viel länger, als die andere Hälfte, mit Funkenlicht belichtet, bis die beiden Hälften gleich-

1) J. L. Sirks, Pogg. Ann. **143**. p. 429—439 (1871); vergl. § 105.

2) F. F. Martens, Ueber den Einfluss des Atomgewichts auf die Eigenschwingung, Dispersion und Farbe von durchsichtigen Elementen und Verbindungen. Verh. phys. Ges. **4**. p. 138—166 (1902).

3) R. W. Wood, The absorption, dispersion and surface color of Selenium. Phys. Soc. London 28. Febr. (1902). Chem. News **85**. p. 116 (1902). Phil. Mag. (6) **3**. p. 607—622 (1902). Proc. Phys. Soc. London **18**. p. 148—166 (1902).

mässig geschwärzt sind. Das Verhältniss der Expositionszeiten gibt dann das ungefähre Verhältniss der Intensitäten. Es zeigt sich, dass die Absorption ins Ultraviolett hinein anwächst.

307. Die Constanten der Metallreflexion am Selen sind gemessen worden von Jamin[1]), Quincke[2]), Glan[3]), Cornu[4]) und zuletzt von Edmunds.[5]) Letzterer hat sämmtliche daraus berechneten Werthe von ν und $\varkappa$ zusammen mit den direct von Wood gemessenen in einer Tabelle zusammengestellt, die wir unten in kleinerem Umfange wiedergeben.

Tabelle 44.

ν und $\varkappa$ des glasigen Selens.

λ	$\nu_{dir.}$	$\nu_{refl.}$	$\varkappa_{dir.}$	$\varkappa_{refl.}$
280	2.333		0.684	
400	2.93		0.79	
410	2.96			
415	2.91		0.74	
425	2.98		0.68	
432	3.00	2.811		0.95
439		2.95		0.47
442	3.03		0.60	
466	3.07		0.57	
475	3.08			
490	3.12		0.48	
503	3.13			
508		2.89		0.70
515			0.36	
520	3.09			
550	3.02		0.25	
580	2.95	2.74		1.04
589	2.93	2.81	0.16	0.76
605	2.90			
631		2.70		0.34
640	2.77		0.88	
710	2.66		0.05	
721				0.41
735		2.69		
748		2.70		0.54
760	2.61		0.02	

1) J. Jamin, Ann. chim. et phys. (3) **29**. p. 303 (1850).

2) G. Quincke, Ueber die Bestimmung des Haupteinfallswinkels und Hauptazimuths für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien. Pogg. Ann. Jubelband. p. 336—348 (1874).

3) P. Glan, Ueber die Phasenänderung des Lichtes durch Reflexion. Wied. Ann. **7**. p. 640—654 (1879).

4) A. Cornu, Resultats numériques obtenus dans l'étude de la réflexion vitreuse et métallique des radiations visibles et ultraviolettes. C. R. **108**. p. 1211—1217 (1889).

5) C. K. Edmunds, Metallic reflexion of selenium. Phys. Rev. **18**. p. 193—229 (1904). Vergl. auch: The reflecting power of selenium as determined by a spectrophotometer. Phys. Rev. **18**. p. 383—402 (1904).

308. Coblentz[1]) misst die Absorption im Ultraroth, und findet eine von ca. 10 % bei 1.5μ bis 32 % bei 14μ ansteigende, also sehr grosse Durchlässigkeit. Pfund[2]) findet das Reflexionsvermögen vom sichtbaren Theil fallend bis etwa 17 % bei 2μ, dann langsam steigend bis etwa 19 % bei 13μ. Daraus berechnet sich für 13μ der Brechungsindex $\nu = 2.565$, also $\nu^2 = 6.58$, in guter Uebereinstimmung mit der von Schmidt[3]) bestimmten Dielectricitätsconstanten $\varepsilon = 6.60$.

Coblentz macht wahrscheinlich, dass die Unterschiede zwischen früheren Messungen, insbesondere aber die schnelle Veränderlichkeit der optischen Constanten frischer Präparate, auf Schwefelgehalt zurückzuführen sind, insofern Schwefel nach dem Schmelzen seine Krystallform langsam ändert. In der That zeigt reinstes Selen, von Saunders hergestellt, keine Veränderung mit der Zeit. Es würde wohl zweckmässig sein, die Messungen an solchen reinen Präparaten zu wiederholen.

Die Absorptionscurve von Schwefel im Ultraroth ist nach Coblentz von ganz anderer Gestalt als die des Selens, insofern sie scharfe Maxima zeigt (vgl. Bd. III, p. 334).

309. Brom. Rivière[4]) hat die Dispersion mittelst einer Interferenzmethode von Roth bis zur D-Linie, Martens[5]) mittelst eines spitzen

Tabelle 45.

Brechungsindices des Brom nach Fricke.

λ	ν	λ	ν
643.8	1.646	383.4	1.670
562	1.665	377.6	1.675
535	1.673	361.2	1.701
508.6	1.680	351.3	1.722
474	1.690	346.6	1.731
448	1.701	340.4	1.753
438.7	1.707	333.2	1.777
424.5	1.709	326.1	1.803
405.8	1.693	309.2	1.851

Biprismas bis $533\mu\mu$, sowie für einige Kadmiumlinien im Ultraviolett gemessen. Weiter kommt Fricke[6]) mittelst der in § 294 beschriebenen Inter-

1) W. W. Coblentz, Optical notes. Phys. Rev. **19**. p. 89—97 (1904).

2) A. H. Pfund, Infra-Red-Polarization. The John Hopkins University Circular. Nr. 4 p. 13—15 (1906). Polarization and selective reflexion in the infra-red spectrum. Astrophys. J. **24**. p. 19—42 (1906).

3) W. Schmidt, Bestimmung der Dielectricitätsconstanten von Krystallen mit electrischen Wellen. Drude's Ann. **11**. p. 112—126 (1903).

4) Ch. Rivière, Indices de réfraction et dispersion du brome. C. R. **131**. p. 671—672 (1900).

5) F. F. Martens, Ueber den Einfluss des Atomgewichtes auf die Eigenschwingung, Dispersion und Farbe von durchsichtigen Elementen und Verbindungen. Verh. d. Phys. Ges. **4**. p. 138—166 (1902).

6) W. Fricke, Ueber Brechungsexponenten absorbirender Flüssigkeiten im ultravioletten Spectrum. Drude's Ann. **16**. p. 865—889 (1905).

ferenzmethode. Absorption ist vorhanden im Gebiete 450—390$\mu\mu$, und im äussersten Ultraviolett. Die anomale Dispersion in ersterem Gebiet ist in der Tabelle 45 und der Figur 53 deutlich ausgeprägt.

310. Es ist merkwürdig, dass für die sämmtlichen bisher untersuchten chemischen Elemente die Beziehung $\nu_\infty^2 = \varepsilon$, oder wenigstens, wo ν_∞ nicht bekannt ist, $\nu_{Roth}^2 = \varepsilon$ nahezu erfüllt ist, worauf zuerst W. Schmidt[1]) aufmerksam gemacht hat. Wir geben im Folgenden das Thatsachenmaterial, bemerken aber, dass die Sache noch dringend der Untersuchung und Bestätigung bedarf.

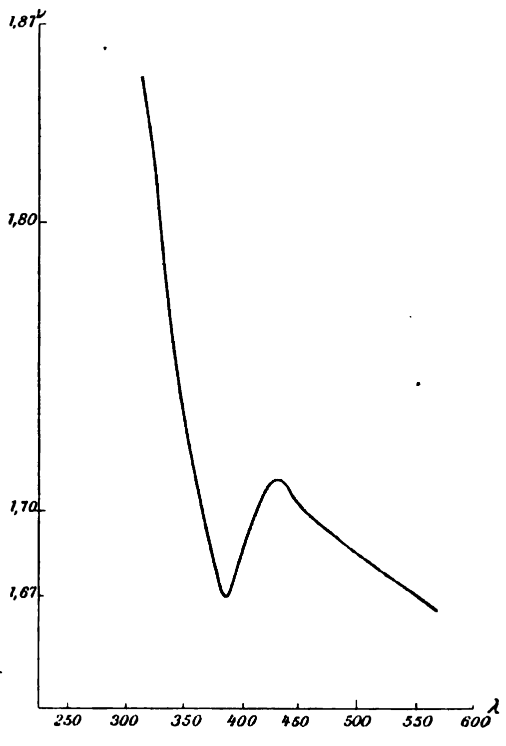


Fig. 53. Dispersion des Brom nach Fricke.

311. Schwefel (rhombisch).

$\varepsilon_a = 3.59$; $\nu_{a\infty}^2 = 3.59$;

$\varepsilon_b = 3.83$; $\nu_{b\infty}^2 = 3.89$;

$\varepsilon_c = 4.63$; $\nu_{c\infty}^2 = 4.60$.

(Von Schmidt berechnet).

Coblentz[2]) hat für Schwefel Gebiete metallischer Absorption im Ultraroth gefunden, vgl. Bd. III, p. 324. Trotzdem kann $\nu_\infty^2 = \varepsilon$ sein! (vgl. § 170).

Jod (fest).

$$\varepsilon = 4.00; \quad \left.\begin{array}{l}\nu_{589\mu\mu}^2 = 3.84 \\ \nu_{671\mu\mu}^2 = 4.26\end{array}\right\} \text{nach Coblentz (§ 304).}$$

Nach Coblentz[3]) ist Jod im Ultraroth durchsichtig mit Ausnahme einer Bande bei 7.4μ. Untersuchung geht bis 13μ (vgl. Bd. III, p. 324).

1) W. Schmidt, Drude's Ann. **9**. p. 919—937 (1902); **11**. p. 112—126 (1903).
2) W. W. Coblentz, Phys. Rev. **19**. p. 89—97 (1904).
3) W. W. Coblentz, Phys. Rev. **16**. p. 70—93 (1903).

Selen (glasig).

$\varepsilon = 6.60$; $\nu^2_{750\mu\mu} = 6.80$ (nach Wood[1]).
$\nu^2_\infty = 6.02$ (von Wood[1]) berechnet).
$\nu^2_{13\mu} = 6.60$ (nach Pfund[2]).

Pfund findet grosse und langsam steigende Durchsichtigkeit im Ultraroth. Untersuchung bis 13μ.

Brom (flüssig).

$\varepsilon = 3.10$; $\nu^2_\infty = 2.53$ (nach Rivière's Beobachtungen von Schmidt berechnet).

Diamant.

$\varepsilon = 5.50$; $\nu^2_\infty = 5.66$ (von Martens[3]) berechnet),
$\nu_D = 2.41$; $\nu^2_{\mathfrak{b}} = 5.8$ (nach Martens[4]).

Absorptionsstreifen im Ultraroth vorhanden (vgl. Bd. III, p. 322).

Phosphor (gelb).

$\varepsilon = 3.60$; $\nu^2_\infty = 4.22$ (nach Gladstone-Dale's[5]) Werthen von Schmidt berechnet).

Chlor (flüssig).

$\varepsilon = 1.88$; $\nu^2_{\mathfrak{b}} = 1.87$ (L. Bleekrode[6]).

Im Gas Absorption bei 4.28μ (vgl. Bd. III, p. 323).

Dass die Beziehung $\nu^2_\infty = \varepsilon$ für Luft und Wasserstoff gilt, haben wir in § 163 gesehen.

2. Metalle.

312. Die ältesten Bestimmungen der optischen Constanten der Metalle stützen sich auf indirecte Methoden. Schon Brewster[7]), dem wir die Entdeckung der elliptischen Polarisation des von Metallen reflectirten Lichtes verdanken, hat $\nu = tg$ (Haupteinfallswinkel) gesetzt, und in Folge dieser un-

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **3**. p. 607—622 (1902); vergl. § 306.
2) A. H. Pfund, Astrophys. J. **24**. p. 19—42 (1906).
3) Ch. Rivière, C. R. **131**. p. 671—672 (1900).
4) F. F. Martens, Drude's Ann. **8**. p. 459—465 (1902).
5) J. H. Gladstone and P. T. Dale, Phil. Mag. (4) **18**. p. 30 (1859). Pogg. Ann. **108**. p. 632 (1859).
6) L. Bleekrode, Ueber die experimentelle Bestimmung der Brechungsexponenten von verflüssigten Gasen. Proc. Roy. Soc. **37**. p. 339 (1884). Beibl. **9**. p. 418—420 (1885).
7) D. Brewster, Erscheinungen und Gesetze der elliptischen Polarisation bei der Einwirkung der Metalle auf das Licht. Pogg. Ann. **21**. p. 219—275 (1831). Phil. Trans. II. p. 287—326 (1830). Edinb. Journ. **4**. p. 136—165, 247—261 (1831).

richtigen Formel zwar falsche Werthe von ν gegeben, aber zugleich gefunden, dass das Silber blaues Licht schwächer bricht, als rothes, eine „seltsame Anomalie“, für die er keine Erklärung findet (vgl. § 91).

Jamin[1]) hat dann Bestimmungen des Hauptazimuths und des Haupteinfallswinkels veröffentlicht, aus denen Beer[2]) und Eisenlohr[3]) die ν und $\varkappa$ nach verschiedenen Formeln berechnen. Beide finden zwar verschiedene Werthe, doch constatiren sie, dass für einige Metalle ν mit abnehmender Wellenlänge abnimmt, und für Silber kleiner als 1 ist.

Quincke[4]) macht die Frage zum Gegenstand einer grossen Reihe von Untersuchungen. In seiner ersten Abhandlung[5]) bestimmt er ν mit Hilfe einer Interferenzmethode, indem die zu untersuchende Metallschicht, auf einer planparallelen Glasplatte niedergeschlagen, in den Gang des einen der beiden interferirenden Strahlen eines Interferometers gebracht wird. Die Versuche ergeben für Silber und Gold, wenn mit blauer bezw. blaugrüner Farbe durchsichtig, $\nu < 1$. Andersfarbige Schichten, die häufig vorkommen und aus den blauen und blaugrünen durch Liegen an der Luft entstehen können, ferner Platinschichten ergeben $\nu > 1$. In einer zweiten Arbeit wiederholt Quincke[5]) seine Messungen für verschiedene Einfallswinkel, und findet der Theorie entsprechend (vgl. § 132) Abhängigkeit der ν vom Einfallswinkel. Ferner gelingt ihm die Bestimmung der Dicke einer Silberschicht, indem er sie nach einem von Fizeau[6]) angegebenen Verfahren in Jodsilber verwandelt, die Dicke der Jodsilberschicht aus den Farben Newton'scher Ringe bestimmt, und aus dem Verhältnis der Dichtigkeiten von Jodsilber und Silber die Dicke der Silberschicht berechnet[7]). So kann er ν bestimmen und findet für weisses Licht Werthe zwischen 0.3 und 0.6. In Uebereinstimmung damit steht das Resultat einer anderen Methode, vermittelst deren ν aus der Verschiebung

---

1) J. Jamin, Mémoire sur la couleur des métaux. Ann. chim. et phys. (3) **22.** p. 311—327 (1848). Pogg. Ann. **74.** p. 528—543 (1848). C. R. **25.** p. 714—716 (1847).

2) A. Beer, Herleitung der allgemeinen Cauchy'schen Reflexionsformeln für durchsichtige und undurchsichtige Körper; Tabelle der Brechungsindices und Absorptionscoefficienten des verschiedenfarbigen Lichtes in den Metallen. Pogg. Ann. **92.** p. 402—419 (1853).

3) F. Eisenlohr, Ueber das Verhältniss der Schwingungsrichtung des Lichtes zur Polarisationsebene und die Bestimmung dieses Verhältnisses durch die Beugung. Pogg. Ann. **104.** p. 337—347 (1858). Ann. chim. et phys. (3) **55.** p. 504—509 (1859). Phil. Mag. (4) **18.** p. 186—193 (1859).

4) G. Quincke, Ueber die optischen Eigenschaften der Metalle. Pogg. Ann. **119.** p. 368—388. Berl. Ber. 1863 p. 115—134 (1863). Ann. chim. et phys. (3) **69.** p. 121 (1863).

5) G. Quincke, Ueber die Brechungsexponenten der Metalle. Pogg. Ann. **120.** p. 599—605 (1864).

6) H. L. Fizeau, Recherches sur plusieurs phénomènes relatifs à la polarisation de la lumière. C. R. **52.** p. 267—278 (1861), p. 1221—1232 (1861). Ann. chim. et phys. (3) **63.** p. 385—414 (1861). Phil. Mag. (4) **21.** p. 438—447 (1861). Pogg. Ann. **116.** p. 478—492 (1862).

7) Die reflectirende Metallfläche ertheilt dem auffallenden Licht eine von der Dicke der Schicht abhängige Phasenänderung. Solange man diese nicht kennt, ist die Dickenbestimmung aus der von der Phase abhängigen Lage der Interferenzringe unmöglich. Diese Schwierigkeit wird durch das Verfahren, das Metall in den durchsichtigen Körper Jodsilber mit der constanten Phasenänderung π zu verwandeln, geschickt umgangen.

der Interferenzstreifen beim Schiefstellen der Schicht, also bei wachsendem Einfallswinkel bestimmt wird, ohne die Dicke der Schicht zu kennen. Die Methode beruht auf der Aenderung von ν mit dem Einfallswinkel, und ist im Princip richtiger als die von Wernicke (vgl. § 106) angewandte, geht aber von älteren, ungenauen Formeln aus. Auch Eisenlohr hatte $\nu =$ ca. 0.5 gefunden.

Weitere indirecte Messungen sind von van der Willigen[1]), Glan[2]), Haughton[3]), Conroy[4]), Cornu[5]), Hennig[6]) und in neuester Zeit mit grosser Sorgfalt von Drude[7]), Breithaupt[8]), und Minor[9]) angestellt werden. Letzterem gelingt es, mittelst einer von Voigt angegebenen photographischen Methode die Dispersion bis weit ins Ultraviolett hinein zu verfolgen. Drude studirt den grossen Einfluss der Existenz dünner Oberflächenschichten auf die Erscheinungen der Metallreflexion (vgl. 283), und giebt Mittel zu ihrer Beseitigung an. Die Resultate dieser letzten Untersuchungen sollen weiter unten mitgetheilt werden.

313. Wir kommen nun zu den grundlegenden Untersuchungen Kundt's[10]), die der Optik ein neues Hülfsmittel zu Erforschung der optischen Eigenschaften absorbirender Körper gegeben, und dadurch bahnbrechend gewirkt haben. Es bedurfte der Kühnheit des genialen Experimentators, um den Gedanken zu fassen, sehr spitze Metallprismen von hinreichender Durchsichtigkeit herzustellen und an ihnen die Brechungsindices auf dem gewöhnlichen, directen Wege zu bestimmen.

In beinahe zweijährigen Bemühungen gelingt Kundt die Lösung dieser Aufgabe. Er erzählt, dass die geringe Zahl der brauchbaren Prismen aus

1) van der Willigen, Die Reflexionsconstanten. Pogg. Ann. **117**. p. 464—476 (1862). Versl. k. Ak. d. Wet. **13**. p. 43—58 (1862), findet für Indigo Abnahme und dann wieder Anwachsen des Haupteinfallswinkels (d. h. also ausgeprägte anomale Dispersion), was ihn, da er keine Erklärung dafür findet, stutzig macht.

2) P. Glan, Ueber die Phasenänderung des Lichtes durch Reflexion. Wied. Ann. **7**. p. 640—654 (1879).

3) S. Haughton, On the reflection of polarized light from polished surfaces, transparent and metallic. Phil. Trans. (1863) **1**. p. 81—126.

4) J. Conroy, Some experiments on metallic reflexion. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 242—250 (1879). **31**. p. 486—500 (1881). **35**. p. 26—41 (1883).

5) A. Cornu, Resultats numériques obtenus dans l'étude de la réflexion vitreuse et métallique des radiations visibles et ultraviolettes. C. R. **108**. p. 917—923, p. 1211—1217 (1889).

6) R. Hennig, Beobachtungen über Metallreflexion. Gött. Nachr. **13**. p. 365—381 (1887).

7) P. Drude, Bestimmung der optischen Constanten der Metalle. Wied. Ann. **39**. p. 481—554 (1890). Bestimmung der optischen Constanten des Cobalts. Wied. Ann. **42**. p. 186—189 (1891). Die optischen Constanten des Natriums. Wied. Ann. **64**. p. 159—162 (1898).

8) G. Breithaupt, Ueber das optische Verhalten eingebrannter Gold- und Silberschichten. Wied. Ann. **68**. p. 46 - 73 (1899).

9) R. S. Minor, Dispersion einiger Metalle, besonders für ultraviolette Strahlung. Drude's Ann. **10**. p. 581—622 (1903). H. Barviř (zur Lichtbrechung des Goldes, Silbers, Kupfers und Platins, Böhm. Ges. d. Wiss. 27. Okt. 1905) will mittelst der microscopischen Methode der Bildhebung an dünnen Metallschichten sehr große ν gefunden haben. Zahlen theilt er nicht mit. Die Methode ist bei der geringen Dicke durchsichtiger Metallschichten schwerlich genau genug.

10) A. Kundt, Ueber die Brechungsexponenten der Metalle. Berl. Ber. (1888), p. 255—272. Wied. Ann. **34**. p. 469—489 (1888).

mindestens 2000 hergestellten ausgelesen werden musste, und dass nicht weniger als 2000 Proben gemacht wurden, um die Herstellung des platinirten Glases zu erlernen.

Letzteres Material ist nöthig, da die Prismen auf electrolytischem Wege auf solchem Glase niedergeschlagen werden sollten. Nach langem Bemühen gelingt es, eine Zusammensetzung der Platinirungsflüssigkeit zu finden, die ein Einbrennen der Schicht bei kaum beginnender Rothgluth erlaubt, so dass die verwendeten Spiegelglasplättchen völlig eben bleiben, und die Platinschicht so gleichmässig ist, um selbst unter dem Microscop keine Inhomogenitäten erkennen zu lassen. Leider ist die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit von Kundt nicht angegeben [1]) worden.

Auf dem Platinglas werden die Metallprismen in folgender Weise niedergeschlagen. Auf einen etwa 3 cm breiten Streifen des Glases stellt man vertical eine ebenso breite Electrode aus dem niederzuschlagenden Metall, indess so, dass kein metallischer Contact vorhanden ist. In den Zwischenraum zwischen Glas und Metall wird eine capillare Schicht der Zersetzungsflüssigkeit gebracht, und ein Strom von passender Stärke hindurchgeschickt. Es schlägt sich ein Doppelkeil aus Metall nieder, dessen grösste Dicke direct an dem aufgesetzten Metall liegt.

Platin lässt sich nicht gut electrolytisch abscheiden. Man spannt darum ein Platinblech, mit den Seitenflächen vertical, dicht über der horizontal liegenden Glasplatte aus. Wird das Blech durch einen Strom fast zur Weissgluth erhitzt, so zerstäubt es stark, und bildet ein Doppelprisma aus Platin und Platinoxyd. Letzteres wird durch geringes Erwärmen reducirt.

Endlich wird noch versucht, Doppelprismen [2]) durch Zerstäuben einer Kathode im Vacuum zu erhalten. Parallel und möglichst nahe einem Metalldraht, der als Kathode durch einen starken Inductionsstrom zum Glühen kommt, stellt man eine Glasplatte auf. Es bildet sich in der That ein Doppelkeil.

314. An diesen Prismen werden die Beobachtungen in der in § 238 beschriebenen Weise angestellt. Indess benutzt Kundt kein spectral genau definirtes Licht, sondern filtrirtes, von ihm als weiss, blau, roth, bezeichnetes. Die Winkel der Prismen liegen zwischen 12 und 50 Secunden, sind also im Durchschnitt spitzer als die der Pflüger'schen Farbstoffprismen. Im Gegensatz zu diesen liegen ihre brechenden Winkel nach aussen. Für Ebenheit der Flächen, die nur eine zufällige Eigenschaft weniger Exemplare ist, bürgt eine specielle Untersuchung.

Controllversuche zeigen, dass der Methode keine principiellen Fehler anhaften (siehe weiter unten). Die Genauigkeit der Messungen ersehen wir aus folgenden ν-Werthen für acht verschiedene Silberprismen:

---

1) Nach freundlicher Mittheilung des Herrn Prof. H. Rubens liefert die Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. eine sehr brauchbare Platinirungsflüssigkeit.

2) Vergl. zur Technik des Verfahrens auch D. Shea, Wied. Ann. 47. p. 177—203 (1892).

Brechungsindex für weisses Licht im Silber, gemessen an acht verschiedenen Prismen.

0.22
0.20
0.28
0.36
0.29
0.26
0.32
0.22.

Tabelle 46.

Brechungsindices der Metalle nach Kundt.

	roth	weiss	blau
Silber	—	0.27	—
Gold	0.38	0.58	1.00
Kupfer	0.45	0.65	0.95
Platin	1.76	1.64	1.44
Eisen	1.81	1.73	1.52
Nickel	2.17	2.01	1.85
Wismuth	2.61	2.26	2.13.

Platin, Eisen, Nickel, Wismuth zeigen anomale Dispersion. Kundt meint, dass mit besseren Instrumenten noch erheblich genauere Resultate zu erhalten seien, wie durch spätere Untersuchungen bestätigt wird. Man kann unter Beachtung aller Vorsichtsmaassregeln und bei einiger Uebung eine Genauigkeit von wenigen Einheiten der zweiten Decimale erreichen, die nach den Ergebnissen im dritten Abschnitt zur Prüfung der Theorie im allgemeinen ausreicht. Dass die Kundt'sche Methode auch theoretisch einwandsfrei ist, wenigstens wenn man für senkrechten oder nahezu senkrechten Einfall des Lichtes sorgt, haben die Untersuchungen von Voigt[1]), Drude[2]) und Lorentz[3]) ergeben. Für schiefen Einfall des Lichtes gelten besondere Formeln, die die Abhängigkeit der ν vom Einfallswinkel, d. h. die Ungültigkeit des Snellius'schen Gesetzes für stark absorbirende Körper berücksichtigen (vgl. §§ 132, 332, 338).

Die grösste Schwierigkeit besteht darin, dass die Metallprismen nicht oxydfrei herzustellen sind. Andererseits leiden die indirecten Methoden unter den gleichfalls schwer zu beseitigenden Oberflächenschichten (vgl. § 283). So kommt es, dass die direct und indirect bestimmten Werthe der ν für Metalle sehr viel weniger übereinstimmen, als für feste Farbstoffe (vgl. Tabellen 47 bis 54).

1) Voigt, Ueber die Bestimmung der Brechungsindices absorbirender Medien. Wied. Ann. **24**. p. 144—156 (1885).

2) P. Drude, Ueber die Brechung des Lichtes durch Metallprismen. Wied. Ann. **42**. p. 666—674 (1891).

3) H. A. Lorentz, Ueber die Brechung des Lichtes durch Metallprismen. Wied. Ann. **4**. p. 244—259 (1892).

Kundt bestimmt noch einige Werthe für Metalloxyde, nachdem er die Metallprismen durch Erhitzen in Oxydprismen verwandelt hat. Endlich macht er darauf aufmerksam, dass die Metalle bezüglich der Geschwindigkeit für rothes Licht sich in derselben Reihenfolge ordnen, wie bezüglich ihres electrischen und Wärmeleitvermögens.

315. Die nähere Untersuchung dieser Beziehung bildet den Inhalt einer zweiten Abhandlung[1]). Die Prismen werden verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, um festzustellen, ob ihr Brechungsvermögen ebenso eine Function der Temperatur sei, wie ihr Leitvermögen. Kundt findet in der That mit wachsender Temperatur zunehmenden Brechungsindex. Indessen hat Pflüger[2]) in einer auf Veranlassung Kundt's später mit grösstmöglicher Sorgfalt angestellten Wiederholung evident erwiesen, dass Kundt eine versteckte Fehlerquelle in ihrer Bedeutung nicht völlig gewürdigt hat, und dass seine Resultate darum verworfen werden müssen. Pflüger findet keinerlei Abhängigkeit von der Temperatur, und Beobachtungen nach indirecten Methoden[3]) bestätigten dies Resultat.

316. Nach der Kundt'schen Methode sind noch einige Messungen von anderen Beobachtern[4]) angestellt worden, die wir als sehr zuverlässig bezeichnen dürfen, und weiter unten mittheilen werden.

Sehr gering ist die Zahl der directen Absorptionsbestimmungen an Metallen. Am Silber hat zuerst Wernicke[5]) zuverlässige photometrische Messungen angestellt, wobei die Dicke der benutzten Schichten mittelst einer Interferenzmethode bestimmt wurde. Nach derselben Methode hat Rathenau[6]) verschiedene Metalle untersucht. Seine Resultate weichen indessen ganz erheblich von denen anderer Beobachter ab, und es ist anzunehmen

---

1) A. Kundt, Ueber die Aenderung der Lichtgeschwindigkeit in den Metallen mit der Temperatur. Berl. Ber. vom 20. Dec. (1888). Wied. Ann. **36**. p. 824—835 (1889).

2) A. Pflüger, Ueber die Brechungsindices der Metalle bei verschiedenen Temperaturen. Wied. Ann. **58**. p. 493—499 (1896).

3) C. Pulfrich, Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung der Metalle. Wied. Ann. **59**. p. 671 (1896). — J. Königsberger, Ueber die Abhängigkeit der optischen Constanten der Metalle von der Temperatur. Verh. d. d. phys. Ges. **1**. p. 247—252 (1899). — R. Sissingh, Metingen over de elliptische Polarisatie van het lucht. Diss. Leiden (1885) p. 133. Arch. Neerlandaises **20**. p. 171—238 (1885). — P. Drude, Bestimmung der optischen Constanten der Metalle. Wied. Ann. **39**. p. 538 (1890). — P. Zeeman, Brechungsindex des rothglühenden Platins. Communications from the laboratory of Physics at the university of Leiden. Nr. 20 (1895). Arch. néerl. (2) **4**. p. 314—317 (1901).

4) H. E. J. G. du Bois und H. Rubens, Brechung und Dispersion des Lichtes in einigen Metallen. Berl. Ber. **38**. p. 955—968 (1890). Wied. Ann. **41**. p. 507—524 (1890). — D. Shea, Zur Brechung und Dispersion des Lichtes durch Metallprismen. Wied. Ann. **47**. p. 177—202 (1892). — A. Pflüger, Ueber die Brechungsindices der Metalle bei verschiedenen Temperaturen. Wied. Ann. **58**. p. 493—499 (1896).

5) W. Wernicke, Ueber die Bestimmung der Constanten für die Absorption des Lichtes im metallischen Silber. Wied. Ann. Ergzgsband. **8**. p. 65—82 (1878). Berl. Ber. (1876). p. 128—147.

6) W. Rathenau, Die Absorption des Lichtes in Metallen. Diss. Berlin 1889.

dass er mit zu geringen Schichtdicken, bei denen das Reflexionsvermögen noch nicht constant ist [1]), gearbeitet hat. Eine Arbeit von W. Wien [2]) bezieht sich nicht auf bestimmte Wellenlängen.

Ausgedehnte Messungen am Silber, Gold und Platin verdanken wir Hagen und Rubens [3]). Sie bedienen sich nicht eines Photometers, sondern messen die Intensität der Strahlung mittelst einer Rubens'schen Thermosäule. Das untersuchte Gebiet umfasst nicht nur das sichtbare, sondern auch das ultraviolette und ultrarothe Spectrum von 0,220 bis 2,5 μ. Die Metallschichten werden theilweise durch Kathodenzerstäubung, theilweise chemisch auf Quarzplatten niedergeschlagen. Die Dickenmessung erfolgt durch Wägung und mittelst einer Interferenzmethode. Durch besondere Messungen wird festgestellt, dass die Schichten genügend dick sind, um das Reflexionsvermögen als unabhängig von der Dicke betrachten zu können. Die Dicke schwankt für Silber zwischen 50 und 100 $\mu\mu$, für Gold zwischen 53 und 101 $\mu\mu$, für Platin zwischen 21 und 90 $\mu\mu$.

317. Wir stellen nun in den folgenden Tabellen die zuverlässigsten Werthe der ν und $\varkappa$, soweit sie sich auf bestimmte Wellenlängen beziehen, zusammen. Die Indices refl. und dir. bedeuten: durch Reflexions-, bezw. durch directe Messungen gewonnen. Vgl. auch Fig. 54—57.

Tabelle 47.

Silber.

	ν				$\varkappa$				
λ	$Shea_{dir.}$	$Drude_{refl.}$	$Minor_{refl.}$	λ	$Wernicke_{dir.}$	Hagen u. $Rubens_{dir.}$ chem. niedergeschlagen	Hagen u. $Rubens_{dir.}$ Kathodenzerstäubung	$Minor_{refl.}$	$Drude_{refl.}$
670	0.25			656	3.57	4.84	3.81		
630		0.20		630		4.54	3.63		3.96
589	0.27	0.18	0.177	589	3.26	4.12	3.40	3.64	3.67
550			0.176	550		3.78	3.22	3.31	
500			0.169	527	2.94	3.49	2.99	3.13	
486	0.20			500		3.21	2.74	2.94	
450			0.164	486	2.71	3.01	2.66	2.80	
431	0.27			450		2.59	2.44	2.39	
395			0.155	431	2.41	2.41	2.40	2.26	
361			0.201	420		2.31	2.38	2.15	
346			0.219	385		1.78	2.04	1.80	
336			0.256	357		1.28	1.72	1.36	
332			0.404	338		0.86		0.88	
322			0.833	332		0.55		0.65	
298			1.561	326		0.45	0.70	0.42	
293			1.568	321		0.42		0.41	
275			1.493	316		0.45		0.43	
257			1.531	310		0.62		0.55	
250			1.488	305		0.79	0.64	0.73	
231			1.428	288		1.005		1.04—1.11	
226			1.406	251		1.002		1.27—1.33	
				221		0.68		1.05	

1) Vergl. § 240.

2) W. Wien, Ueber Durchsichtigkeit der Metalle. Wied. Ann. **35**. p. 48—58 (1888).

3) E. Hagen und H. Rubens, Die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultrarother Strahlen in dünnen Metallschichten. Verh. phys. Ges. **4**. p. 55—63 (1902). Vergl. auch G. T. Walker, Die optischen Eigenschaften dünner Metallplatten. Drude's Ann. **10**. p. 189—198 (1903).

Wie man sieht, hat das Silber ein Gebiet verhältnissmässiger Durchsichtigkeit von etwa 326 bis 316 $\mu\mu$. Indessen ist die Absorption immer noch so gross ($\varkappa = 0.41$), dass eine Schicht von 1/10000 mm Dicke 78 % absorbirt.

Dispersions (ν)- und Extinctions $\left(\frac{\varkappa}{\nu}\right)$-Curven verschiedener Metalle nach **Minor**[1]:

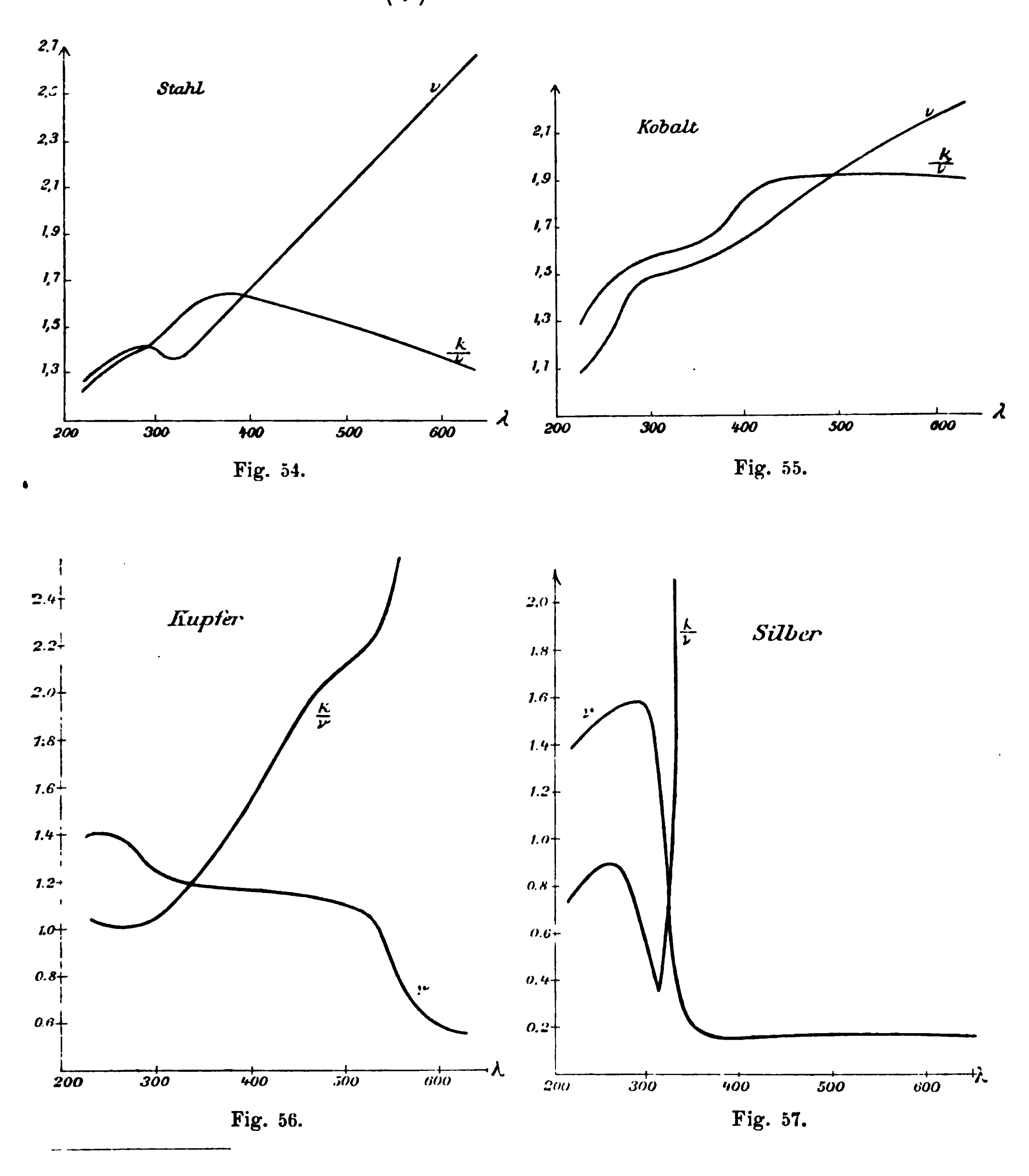


Fig. 54. Fig. 55.

Fig. 56. Fig. 57.

---

1) Man beachte, dass in den Figuren die $\frac{\varkappa}{\nu}$, nicht etwa die $\varkappa$-Curven eingezeichnet sind.

Tabelle 48.

Kupfer.

λ	ν			κ	
	$Shea_{dir.}$	$Drude_{refl.}$	$Minor_{refl.}$	$Drude_{refl.}$	$Minor_{refl.}$
670	0.35				
630		0.58	0.56	3.15	3.01
589	0.60	0.64	0.62	2.62	2.63
575			0.65		2.43
550			0.89		2.23
535			1.00		2.28
500			1.10		2.34
486	1.12				
450			1.13		2.15
431	1.13				
395			1.17		1.76
347			1.19		1.47
298			1.26		1.32
275			1.37		1.38
257			1.40		1.42
231			1.39		1.46

Tabelle 49.

Gold.

λ	ν			κ	
	$Shea_{dir.}$	$Pflüger_{dir.}$	$Drude_{refl.}$	$Drude_{refl.}$	Hagen u. $Rubens_{dir.}$
671	0.29	0.20			
656					3.69
630			0.31	3.20	3.31
589	0.66	0.38	0.37	2.82	2.82
527					2.20
486	0.82	1.04			1.96
431	0.93	1.55			—
429					1.72

Tabelle 50.

Platin.

λ	ν		κ	
	$Shea_{dir.}$	$Drude_{refl.}$	$Drude_{refl.}$	Hagen u. $Rubens_{dir.}$
671	2.02			
656				4.58
630		2.16	4.54	4.37
589	1.76	2.06	4.26	4.08
527				3.66
486	1.63			3.39
431	1.41			—
429				3.02

Tabelle 51.

Stahl.

λ	ν					$\varkappa$	
	du Bois und Rubens$_{dir.}$	Shea$_{dir.}$	Drude$_{refl.}$	Breithaupt$_{refl.}$	Minor$_{refl.}$	Drude$_{refl.}$	Minor$_{refl.}$
670	3.12						
640		3.03					
630			2.62		2.65	3.47	3.54
620				2.50			
589	2.72		2.41		2.49	3.40	3.43
554				1.93			
550					2.31		3.30
500					2.09		3.15
486	2.43						
450					1.89		2.93
431	2.05						
400					1.68		2.73
361					1.52		2.47
325					1.37		2.09
298					1.40		2.00
257					1.38		1.87
231					1.32		1.68
227					1.30		1.64

Tabelle 52.

Kobalt.

λ	ν				$\varkappa$	
	du Bois und Rubens$_{dir.}$	Shea$_{dir.}$	Drude$_{refl.}$	Minor$_{refl.}$	Drude$_{refl.}$	Minor$_{refl.}$
670	3.22					
640		3.16	2.22		4.19	
630						
589	2.67		2.12	2.12	4.03	4.04
550				2.05		3.90
500				1.93		3.71
486	2.39					
450				1.79		3.42
431	2.10					
395				1.63		2.91
347				1.54		2.47
298				1.50		2.33
275				1.41		2.14
257				1.25		1.81
231				1.10		1.43

Tabelle 53.

Nickel.

λ	ν du Bois und $Rubens_{dir.}$	ν $Pflüger_{dir.}$	ν $Drude_{refl.}$	$\varkappa$ $Drude_{refl.}$
671	2.04			
656		2.23		
630			1.89	3.55
589	1.84	1.87	1.79	3.32
486	1.71	1.67		
431	1.54			

Tabelle 54.

Messungen von Drude $_{(refl.)}$

$\lambda =$		630 $\mu\mu$	589 $\mu\mu$	
Aluminium	ν	1.62	1.44	
„	$\varkappa$	5.46	5.23	
Zink	ν	2.36	2.12	
„	$\varkappa$	5.48	5.53	
				blaues Licht
Kalium-Natrium	ν	—	0.12	0.15
„	$\varkappa$	—	2.18	1.78
Magnesium	ν	0.40	0.37	
„	$\varkappa$	4.61	4.42	
Kadmium	ν	1.31	1.13	
„	$\varkappa$	5.31	5.01	
Zinn	ν	1.66	1.48	
„	$\varkappa$	5.50	5.25	
Blei	ν	1.97	2.01	
„	$\varkappa$	3.44	3.48	
Antimon	ν	3.17	3.04	
„	$\varkappa$	4.95	4.94	
Quecksilber	ν	1.87	1.73	
„	$\varkappa$	5.21	4.96	
Wismuth	ν	2.07	1.90	
„	$\varkappa$	3.94	3.66	

Natrium

zeigt nach Drude ein sehr merkwürdiges Verhalten. Seine Constanten sind

$$\nu = 0.0045,$$
$$\varkappa = 2.61.$$

Das Licht pflanzt sich also im Natrium 220 mal schneller fort, als im Aether. Natrium hat den kleinsten Brechungsindex aller bekannten Körper. Dann folgt Natrium-Kaliumlegirung mit 0.12 und Silber mit ca. 0.20.

Antimonglanz.

An diesem krystallinischen, metallisch absorbirenden Mineral hat zuerst Senarmont[1]) Messungen der Constanten der elliptischen Polarisation angestellt und Doppelbrechung constatirt. Drude[2]) hat an frischen Spaltflächen die allmähliche Bildung von Oberflächenschichten gefunden, die bei allen ähnlichen Messungen die Resultate ungünstig beeinflusst. Endlich hat Müller[3]) die Dispersions- und Absorptionscurven aus den Constanten der elliptischen Polarisation bestimmt. Seine Tabellen zeigen die interessante Thatsache, dass der Antimonglanz sowohl der am stärksten brechende, als auch der am stärksten doppeltbrechende bekannte Körper ist. Anomale Dispersion ist deutlich ausgeprägt.

Coblentz[4]) findet eine weitere sehr merkwürdige Eigenschaft, nämlich grosse Durchsichtigkeit im Ultraroth. Ein 0.4 mm dickes Stück liess im ganzen Ultraroth bis 12μ ca. 46 %, ein 4.9 mm dickes Stück ca. 43 % durch. Da die Reflexion an der Oberfläche ca. 37 % beträgt, ist die Absorption (unter Berücksichtigung der inneren Reflexion) nur ungefähr 2 bis 3 %. Die starke Reflexion ist eine Folge des grossen Brechungsindex.

Tabelle 55.

Antimonglanz nach E. C. Müller.

λ	ν_1	$\varkappa_1$	ν_2	$\varkappa_2$
656 $\mu\mu$	4.69	0.252	4.47	0.536
610	4.87	0.505	4.26	0.753
589	5.12	0.633	4.37	6.819
527	5.47	1.28	4.52	1.14
510	5.48	1.67	4.51	1.29
486	5.53	2.23	4.49	1.54
460	5.17	2.75	4.41	1.82
434	4.65	3.17	4.28	2.08

Auch Zinkblende zeigt nach Coblentz grosse Durchlässigkeit (vgl. § 335).

Von Horn[5]) sind an absorbirenden Krystallen und einigen Metallen Messungen für *C, D, E, F, G*-Licht nach der Metallreflexionsmethode ausgeführt worden, und zwar zur Vermeidung von Oberflächenschichten an frischen Spaltflächen.

1) H. de Senarmont, Sur la réflexion et la double réfraction de la lumière par les cristaux doués de l'opacité métallique. Ann. chim. phys. (3) **20.** p. 397 (1847). Pogg. Ann. Ergzgsbd. **2.** p. 513 (1848).

2) P. Drude, Beobachtungen über die Reflexion des Lichtes am Antimonglanz. Wied. Ann. **34.** p. 489—530 (1888).

3) E. C. Müller, Optische Studien am Antimonglanz. Diss. Stuttgart (1903). N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **17.** p. 187—251 (1903).

4) Wm. W. Coblentz, Infra red reflection spectra. Phys. Rev. **23.** p. 248 (1906). Investigations of infra-red spectra. Carnegie Institution Washington 1906.

5) G. Horn, Beiträge zur Kenntniss der Dispersion des Lichtes in absorbirenden Krystallen. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **12.** p. 269—342 (1899).

Tabelle 56.

Brechungs- und Extinctionsindices einiger absorbirender Körper und Metalle nach Horn (vergl. Fig. 58—61).

$\lambda =$		C	D	E	F	G
Magnesium-	$\nu =$	1.363	1.294	1.141	0.974	0.902
Platincyanür	$\nu\varkappa =$	0.00929	0.00938	0.0438	0.0742	0.249
Bleiglanz von	$\nu =$	4.015	3.912	3.886	3.796	3.383
Freiberg	$\nu\varkappa =$	0.482	0.509	0.563	0.647	0.913
Wismuth	$\nu =$	1.841	1.670	1.563	1.466	1.385
	$\nu\varkappa =$	2.493	2.492	2.459	2.418	2.640
Antimon	$\nu =$	2.965	2.571	1.962	1.578	1.246
	$\nu\varkappa =$	1.875	2.090	2.534	2.921	3.260.

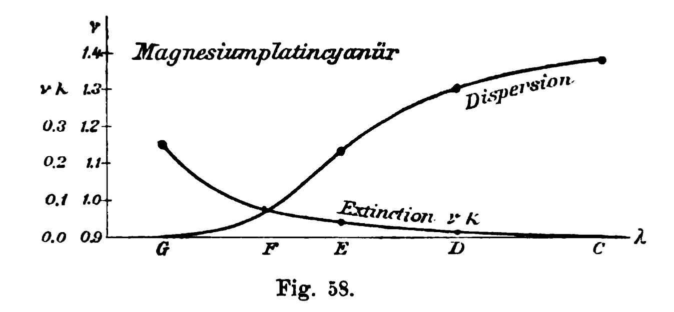


Fig. 58.

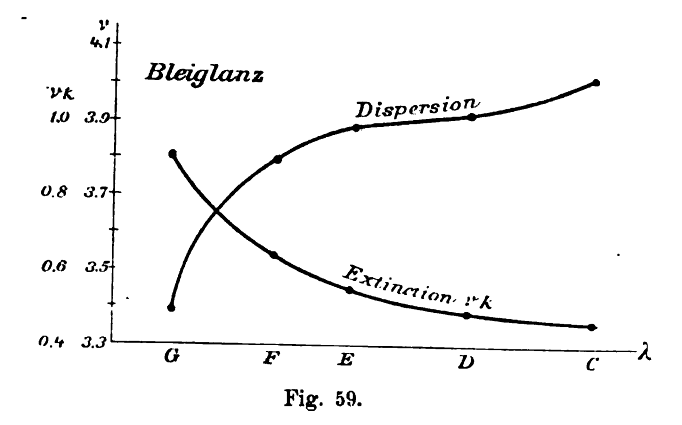


Fig. 59.

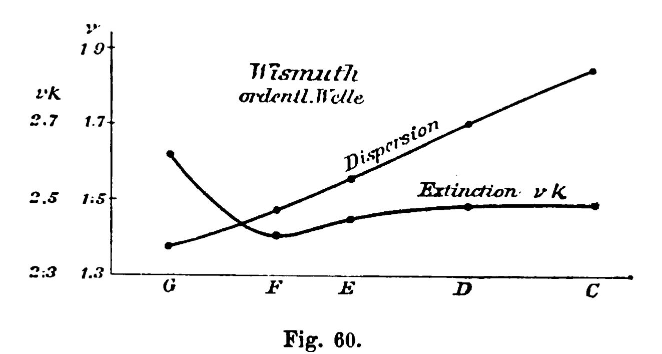


Fig. 60.

Die Uebereinstimmung dieser sehr sorgfältigen Messungen mit den nicht minder sorgfältigen von Drude ist keine gute, und illustrirt die Schwierigkeit, reine Oberflächen zu erhalten.

3. Dämpfe und Gase.

318. Joddampf. Die Versuche Le Roux's (§ 94) sind 1877 von Hurion[1]) sehr sorgfältig wiederholt worden. Das Jod wird in einem Hohlprisma besonderer Construction von 140° brechendem Winkel verdampft, und

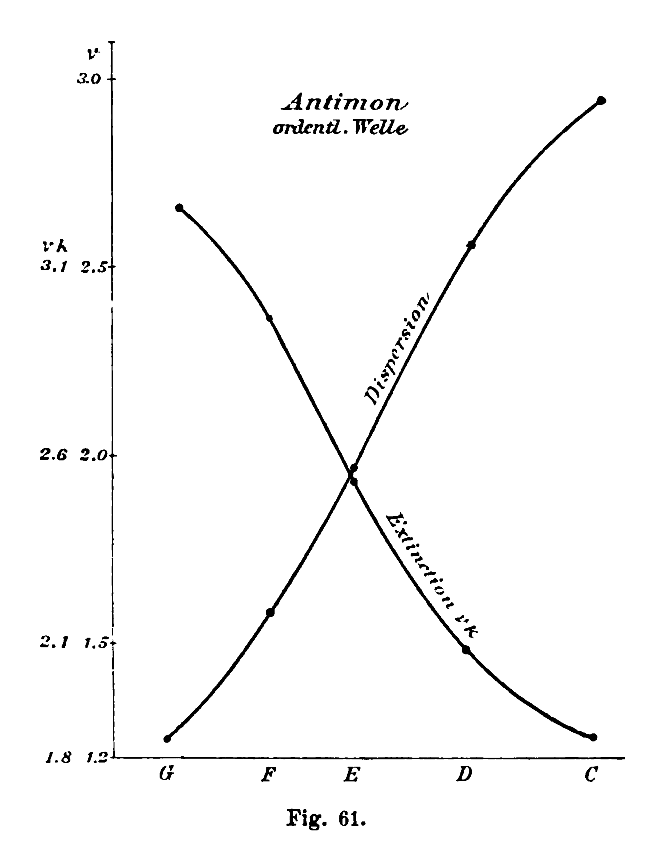


Fig. 61.

der Dampf durch eine Heizvorrichtung auf constanter Temperatur erhalten. Unter der Annahme, dass das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz für Joddampf gelte, und dass $\nu - 1$ proportional der Dampfdichte sei, werden die Resultate auf 0° C. und 760 mm Druck umgerechnet.

Brechungsindices des Joddampfes für 0° C. und 760 mm Druck.

rothes Licht	1.00205
violettes Licht	1.00192.

1) A. Hurion, Recherches sur la dispersion anomale. Ann. éc. norm. (2) 6. p. 367—412 (1877).

319. Natriumdampf. Kundt hatte schon 1871 ausgesprochen, dass Gase, welche starke Absorptionslinien (entsprechend den intensiven Spectrallinien) zeigen, in der Nachbarschaft der absorbirten Strahlengattungen anomale Dispersion zeigen müssten. Ein Zufall lässt ihn 1880[1]) diese Erscheinung am glühenden Natriumdampf entdecken. Mittelst eines Projectionsapparates und eines Prismas mit verticaler brechender Kante erzeugte er auf einem Schirm ein objectives horizontales Spectrum. Wurde nun, um die Absorption des Natriumdampfes zu zeigen, eine mit Natrium gefärbte Bunsenflamme in den Weg der Strahlen gebracht, so zeigten sich zu beiden Seiten der dunklen D-Linie (die hier als eine dicke Bande erscheint) Ausbuchtungen wie in Fig. 62. Sie werden dadurch erklärt, dass die kegelförmige Bunsenflamme

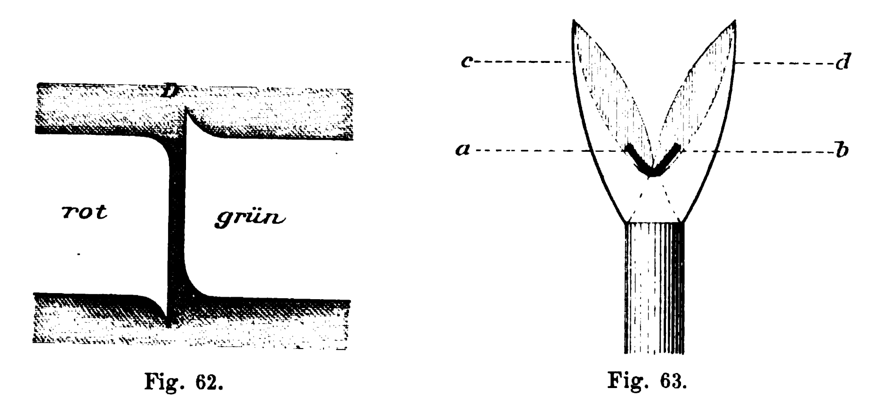


Fig. 62. Fig. 63.

wie ein Prisma mit oben liegender horizontaler brechender Kante wirkt, so dass wir hier eine Modification des Versuchs mit gekreuzten Prismen haben.

Der Versuch gelingt nur bei grosser Dichte des Natriumdampfes, wenn man metallisches Natrium mittelst eines Eisenlöffels in die Flamme bringt. Die beiden für gewöhnlich sichtbaren, feinen Absorptionslinien D_1 und D_2 verwachsen dann zu einem breiten Streifen mit verwaschenen Rändern. Zweifellos wird die Erscheinung, wie Kundt meint, auch bei geringer Dampfdichte und feinen Absorptionslinien zu betrachten sein, doch bedarf man dazu feiner Hülfsmittel, insbesondere starker Dispersion, da die Anomalie auf einen ausserordentlich kleinen Bereich in der Nähe der beiden Linien beschränkt sein wird.

Kundt's Bemühungen, durch seitlich angebrachte Platten von Glas oder Glimmer bessere Prismenform der Flamme zu erzielen, bleiben erfolglos. Winkelmann[2]) kommt dem Ziele näher, indem er einen Gebläsebrenner nach Fletscher benutzt. Das Rohr desselben und damit die austretende Flamme hat dreieckigen Querschnitt, und es gelingt so, den Kundt'schen

---

1) A. Kundt, Ueber anomale Dispersion im glühenden Natriumdampf. Wied. Ann. **10**. p. 321—326 (1880).

2) A. Winkelmann, Notiz zur anomalen Dispersion glühender Metalldämpfe. Wied. Ann. **32**. p. 439—442 (1887).

Versuch zu wiederholen, und auch beim Kaliumdampf in der Nähe der rothen Absorptionslinie eine, wenngleich schwächere, Anomalie auf der blauen Seite des Streifens wahrzunehmen.

320. Becquerel[1]) gelingt eine weitere Verbesserung. Er bringt in die Flamme des Bunsenbrenners ein kleines Winkelblech aus Platin, wie es die Fig. 63 zeigt. Auf das Blech wird etwas Chlornatrium gebracht. Die Flamme wird dann durch das Blech getheilt, die schraffirt gezeichneten Theile leuchten, und bilden zwei Doppelprismen. Man benutzt von ihnen entweder den oberen Theil, und lässt das Licht längs *c d* durchtreten, oder den unteren Theil (Licht längs *a b*). Die Versuchsordnung ist die folgende: Das Bild der positiven Kohle einer Bogenlampe wird auf den horizontalen Spalt èines Collimators entworfen. Die parallelen Strahlen durchsetzen die Flamme, und bilden mittelst einer Linse ein Bild des Horizontalspaltes auf dem Verticalspalt eines Rowland'schen Gitterspectroscops. Man erkennt die D-Linien deutlich als zwei dunkle Banden, in deren Umgebung das Spectrum den in Fig. 64 gezeichneten Anblick bietet (bezieht sich auf den Lichtweg a-b).

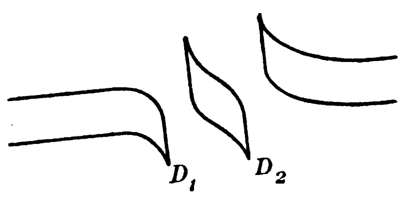


Fig. 64.

Wenn die Bunsenflamme nicht entzündet ist, sieht man das undeformirte Spectrum als horizontales Band. Spannt man quer über den Verticalspalt einen Faden in Höhe der Mitte dieses Bandes, so erscheint dieser zu einer dunklen Linie ausgezogen, die nicht deformirt wird, wenn man die Flamme entzündet. So erhält man eine Linie der Ablenkung Null, und kann aus dem Abstande des deformirten Theils des Spectrums von dieser Linie und aus dem Winkel der Dampfprismen die ν bestimmen. Lord Kelvin[2]) findet angenäherte Uebereinstimmung der so erhaltenen Dispersionscurve mit der aus der Sellmeier'schen Formel berechneten.

Die Dispersion ist stärker auf der violetten Seite, neben der D_2-Linie. Dies stimmt im Sinne der Theorie gut überein mit der Thatsache, dass D_2 heller ist als D_1, und darum auch die Absorption für D_2 grösser sein wird als für D_1.

321. Becquerel's Versuche werden von Julius[3]) wiederholt, der die Erscheinung indessen so sieht, wie in Fig. 65. Die gestrichelten Linien bedeuten

1) Henri Becquerel, Sur la dispersion anomale et le pouvoir rotatoire magnétique de certaines vapeurs incandescentes. C. R. **127**. p. 899—904 (1898). Sur la dispersion anomale de la vapeur de sodium incandescente, et sur quelques conséquences de ce phénomène. C. R. **128**. p. 146—151 (1899).

2) Lord Kelvin, Application of Sellmeier's dynamical theory to the dark lines D_1 and D_2 produced by sodium-vapour. Astroph. Journ. **9**. p. 231—236 (1899). Phil. Mag. (5) **47**. p. 302—308 (1899). Baltimore lectures. p. 178. London (1904).

3) W. H. Julius, Note on the anomalous dispersion of sodium vapour. Chem. News **85**. p. 153 (1902). Proc. Roy. Soc. **69**. p. 479 (1902).

die Lage von D_1 und D_2. Man sieht, dass die den Linien unmittelbar benachbarten Farben ganz ausserordentlich stark abgelenkt sind und vier Pfeile bilden, die den Linien auf 0.01 $\mu\mu$ nahekommen. Becquerel hat diese Spitzenbildung nicht so ausgeprägt beobachtet, und die Entfernung seiner Pfeilspitzen beträgt 0.1 $\mu\mu$. Wahrscheinlich enthielt seine Flamme mehr Natrium als Julius', und die Absorptionslinien erschienen darum breiter. Welche wichtigen Schlüsse Julius aus dieser scheinbar unbedeutenden Bemerkung zieht, werden wir später besprechen (§ 350).

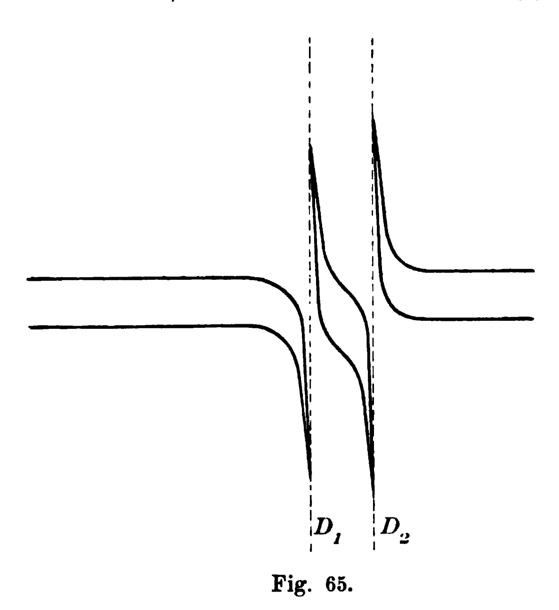


Fig. 65.

322. Wir kommen nun zu den Arbeiten von Wood[1]) über Natriumdampf, die nicht nur die besten und vollständigsten auf diesem Gebiete sind, sondern in ihrer vollendeten Experimentirkunst überhaupt zu dem Besten gehören, was die messende Physik der letzten Jahre hervorgebracht hat. Der Raum verbietet es leider, den Wood'schen Arbeiten Schritt für Schritt zu folgen, und dabei die Schwierigkeiten zu würdigen, die er zu überwinden hatte. Wir werden uns vielmehr an seine letzte zusammenfassende Arbeit und die darin angewandten Methoden halten.

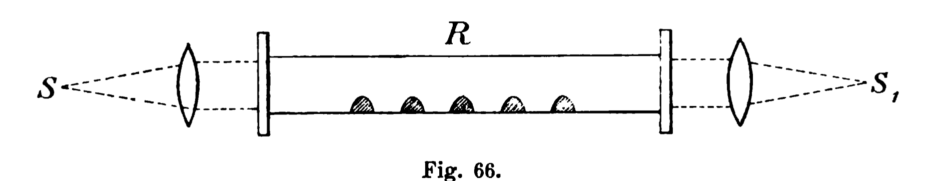


Fig. 66.

Wood benutzt nicht den leuchtenden Dampf, sondern erzeugt sehr dichte, nicht leuchtende Dämpfe, indem er metallisches Natrium in einer Glas- oder Metallröhre in sehr hohem Vacuum erhitzt. Fig. 66 zeigt die Versuchs-

1) R. W. Wood, The anomalous dispersion of sodium vapour. Proc. Roy. Soc. **69**. p. 157—171 (1901). Phil. Mag. (6) **3**. p. 128—144 (1902). Die anomale Dispersion von Natriumdampf. Phys. Zs. **3**. p. 230—233 (1902). On the fluorescence and absorption spectrum of sodium vapour. Phil. Mag. (6) **3**. p. 359 (1902). A quantitative determination of the anomalous dispersion of sodium vapour in the visible and ultra-violet regions. Phil. Mag. (6) **8**. p. 293—324 (1904). Phys. Zs. **5**. p. 751—756 (1904). Proc. Amer. Acad. **40**. p. 365—396 (1904).

anordnung. Das Rohr R ist an seinen Enden durch Glas- bezw. Quarzplatten verschlossen (Siegellackkittung). Untergestellte Bunsenbrenner erhitzen die Klümpchen metallischen Natriums in der Röhre. Es bildet sich Dampf, der merkwürdigerweise Weise eine ganz ausserordentlich grosse Zähigkeit hat Wäre dies nicht der Fall, und würde der Dampf sich im ganzen Rohre ausbreiten, so würde er in kürzester Frist die Verschlussplatten angreifen und die Durchsicht unmöglich machen. So aber bleibt er völlig innerhalb des erhitzten Raumes, und erscheint (wenn man durch ihn nach einer Natriumflamme blickt) wie eine schwarze, scharf abgeschnittene Wolke. Er bildet einen Dampfcylinder, dessen Dichte nach oben, nämlich nach den kälteren Partieen des Rohrs, sehr schnell abnimmt. Aus diesem Grunde wirkt der Dampfcylinder wie ein Prisma, dessen

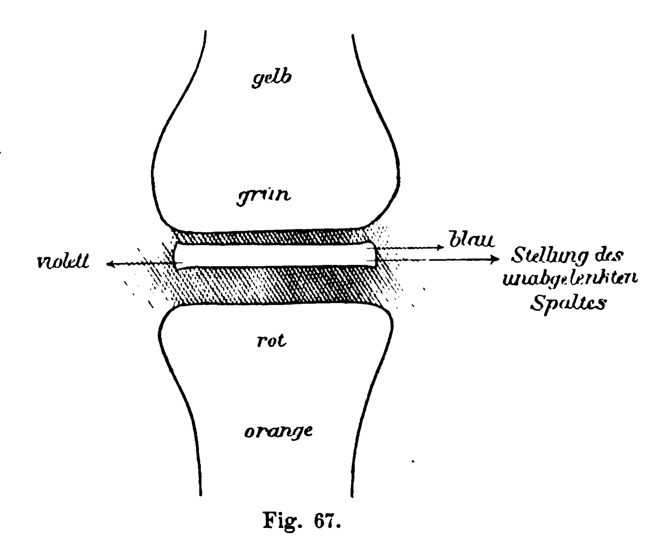


Fig. 67.

Basis unten liegt, da ja eine senkrechte Wellenebene in ihm in einem mit der Höhe ab- oder zunehmenden Betrage verzögert oder beschleunigt wird. Der Zustand lässt sich bei geeigneter Erhitzung, hohes Vacuum vorausgesetzt, stundenlang constant erhalten.

Durch die Röhre lässt man paralleles Licht, etwa von einem horizontal gestellten Nernstbrenner, oder von einem horizontalen Spalt S gehen, und sich zu einem reellen Bild des Spaltes auf dem verticalen Spalt S_1 eines Spectrographen vereinigen. Auf S_1 entsteht dann durch die Wirkung des Dampfes ein sehr schönes anomales Spectrum (vgl. Fig. 67), das man auch objectiv beobachten kann (Licht einer starken Bogenlampe vorausgesetzt). Nach der Methode gekreuzter Prismen erzeugt der Spectrograph ein Spectrum, wie es Fig. 68 (Zeichnung nach einer photographischen Aufnahme) und Fig. 69 (photographische Aufnahme) zeigt. Für Beobachtungen im Ultraviolett werden Hohlspiegel statt Linsen verwandt, wegen der chromatischen Aberration der Quarzlinsen.

Wir sehen, wie nicht nur die D-Linien, sondern auch die Linien 330.3 $\mu\mu$ und 285.2 $\mu\mu$ im Ultraviolett starke anomale Dispersion zeigen. Die D-Linien sind infolge der grossen Dichte des Dampfes zu einem breiten Bande zusammengeflossen, so dass der Theil der Curve zwischen den Linien nicht entstehen kann. In der Figur 68 ist auch das cannelirte Spectrum angedeutet, welches der Dampf im sichtbaren Theile zeigt (in Figur 69 dasselbe, undeutlicher).

323. Da wir den Prismenwinkel, welchem der Dampfcylinder äquivalent ist, nicht kennen, können wir auf diese Weise nur relative Brechungs-

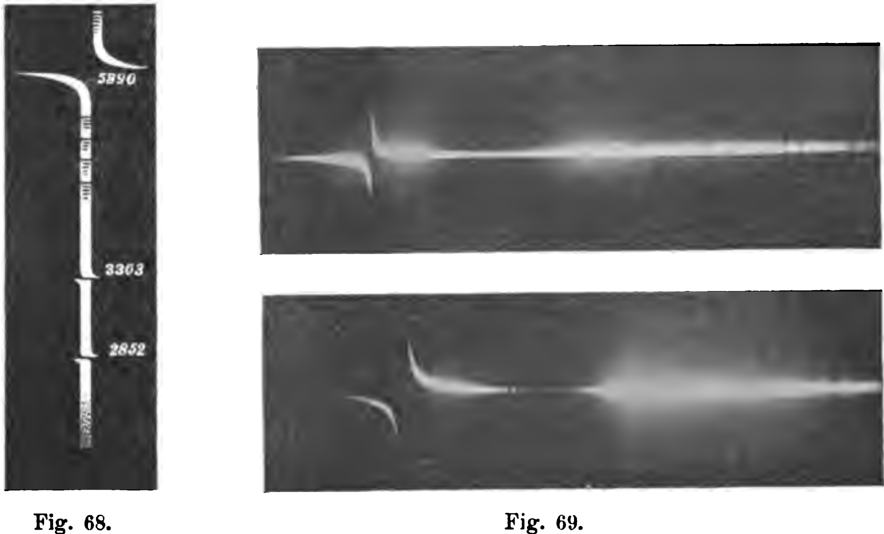


Fig. 68. Fig. 69.
Dispersion des Natriumdampfes nach Wood.

indices messen. Zu Absolutwerthen gelangt Wood mittelst einer Interferenzmethode.

Die allgemeine Anordnung derselben zeigt Fig. 70. Das Licht einer Bogenlampe wurde auf den Spalt des monochromatischen Beleuchtungsapparats concentrirt. Der aus dem Spalt dieses Instruments austretende Strahl umfasste ein Wellenlängengebiet, welches etwa dem Gebiet zwischen den D-Linien gleichkommt. Nahe dem Spalt war eine Heliumröhre angebracht, welche Licht von constanter Wellenlänge lieferte, und die Beobachtungen bestanden darin, die Streifenverschiebungen für die beiden Lichtarten zu zählen, wenn eine gegebene Menge Natriumdampf in den Weg eines der interferirenden Strahlen gebracht wurde. Ein kleiner Spiegel s lenkte einen Theil des aus dem Interferometer austretenden Lichtes in ein Fernrohr F_1 ab, während der Rest des Strahles in ein zweites Fernrohr F_2 eintrat. Durch eine kleine Justirungsvorrichtung war es möglich, die von dem Heliumlicht gebildeten Streifen in dem einen Fernrohr und die von dem aus dem monochromatischen Beleuchtungsapparat austretenden Licht gebildeten in dem andern Fernrohr deutlich zu erhalten. Das Heliumrohr stand ein

wenig nach der einen Seite des Spaltes zu; infolgedessen trat nur ein sehr geringes Uebergreifen der beiden Systeme in einander auf.

Das Natrium war enthalten in einem nahtlosen Stahlrohr, das mit Asbestpapier bedeckt und mit einer Spirale von Eisendraht umwickelt war, durch welche ein starker Strom geschickt wurde. Die Enden des Rohres waren durch Glasplatten verschlossen, welche so dick waren, dass sie die Stelle der Compensationsplatte vertraten, die gewöhnlich parallel zum transparenten Spiegel aufgestellt ist. Das Rohr wurde mittelst einer Quecksilberpumpe evacuirt, die während der ganzen Versuchsreihe mit ihm in Verbindung blieb, um den occludirten Wasserstoff zu entfernen, welcher beim Erhitzen des Natriums in Freiheit gesetzt wurde.

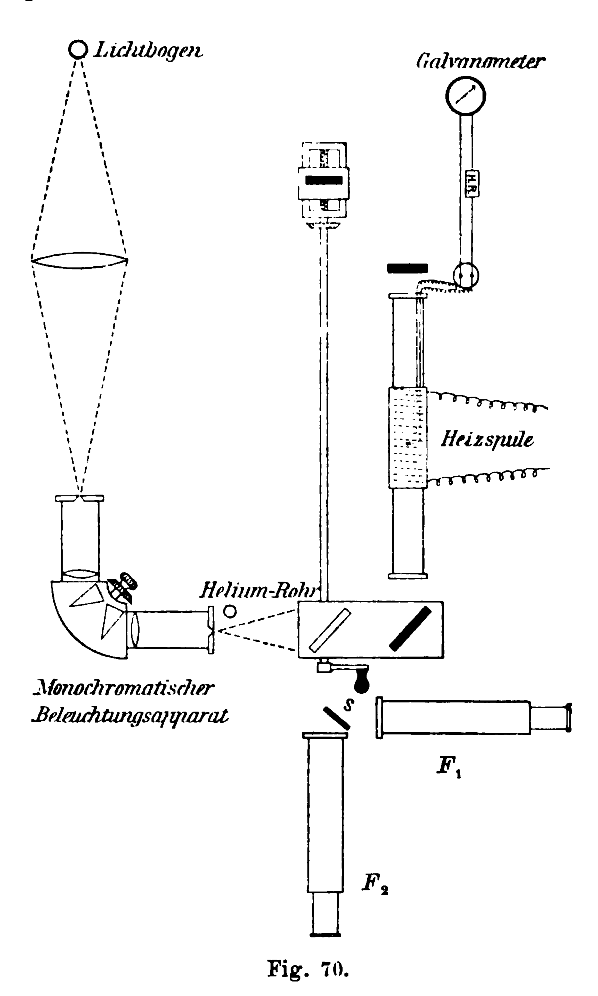


Fig. 70.

In den electrisch geheizten Röhren zeigte der Natriumdampf kein Bestreben, die inhomogenen Prismenäquivalente zu bilden; infolgedessen blieben selbst nach sehr grossen Verschiebungen die Streifen gerade. Es waren zwei Beobachter nöthig: der eine zählte die Heliumstreifen beim Durchgang durch den Faden des Fernrohres, der andere beobachtete den Durchgang der Streifen, welche von dem aus dem monochromatischen Beleuchtungsapparat austretenden Licht gebildet wurden. Wenn das angewandte Licht auf derselben Seite der D-Linien liegt wie die Heliumlinie, so werden die beiden Streifengruppen nach derselben Richtung abgelenkt; liegt es auf der andern Seite, so erfolgen die Ablenkungen im entgegengesetzten Sinne. Neben der Vergleichung von Licht aus dem monochromatischen Beleuchtungsapparat mit dem Heliumlicht wurde eine sehr sorgfältige Vergleichung mit der grünen Quecksilberlinie vorgenommen, da dieses Licht bei den absoluten Bestimmungen zur Anwendung kommen sollte.

324. Der ausserordentlich hohe Werth der Dispersion in der nächsten Nähe der Absorptionsbande macht es unmöglich, aus dem Spectrum hinreichend homogenes Licht auszusondern, um Interferenzstreifen zu erhalten, wenn auch nur eine sehr kleine Menge Natriumdampf in den Weg des Lichtes eingelassen ist. Er erwies sich als schwierig, befriedigende Werthe zu erhalten mit Licht aus dem monochromatischen Beleuchtungsapparat, welches viel näher an D_3 ist, als die Entfernung zwischen D_2 und D_3 beträgt; die Streifen werden dann verwischt, sobald die geringsten Spuren von Natriumdampf sich bilden. Es wurde daher eine abweichende Methode angewandt, welche ausgezeichnete Ergebnisse lieferte.

Es ist klar, dass, wenn man zur Beleuchtung des Interferometers Licht von zwei verschiedenen Wellenlängen anwendet, die Einführung des Metalldampfes die beiden Streifensysteme um verschiedene Beträge verschieben wird, und zwar werden die Streifen auftreten und verschwinden, je nachdem sie in gleicher oder entgegengesetzter Phase zusammentreffen. Werden beide Systeme nach der gleichen Seite abgelenkt, wie es der Fall ist, wenn beide Wellenlängen auf derselben Seite der Absorptionsbande liegen, so kann man die Dispersion messen, indem man die Anzahl der Streifen zählt, welche von einem Verschwinden bis zum nächstfolgenden durch den Faden des Fernrohres gehen. Findet man beispielsweise für diese Zahl 15, so weiss man, dass der eine Wellenzug um 15 Wellenlängen verlangsamt oder beschleunigt wird, unter denselben Umständen, die eine Verschiebung von 16 Streifen für den andern Wellenzug hervorbringen. Jede Unsicherheit über die Bewegung der Streifen während einer Periode geringster Sichtbarkeit wurde bei der angewandten Methode vermieden, wie sogleich ersichtlich werden wird.

Um die Dispersion nahe den D-Linien zu bestimmen, brauchen wir äusserst homogenes Licht von zwei verschiedenen Wellenlängen, welche eine enge Doppellinie an dem Punkte geben, bei welchem wir die Dispersion zu messen wünschen.

Dies wurde erreicht, indem man die Strahlung einer Heliumlinie in ein Zeeman-Triplet zerlegte und die mittlere Componente heraussonderte mittelst eines Nicol'schen Prismas, das mit seiner Schwingungsebene senkrecht zu den Linien magnetischer Kraft angeordnet war. Die Entfernung zwischen den Componenten der doppelten Linie, welche erhalten wurde, wenn ein Strom von 30 Ampère durch den Magnetkreis ging, wurde zu $^1/_{23}$ der Entfernung zwischen den Natriumlinien gefunden.

Um aus den verschiedenen Beobachtungen die Brechungsindices zu berechnen, muss alles auf eine bestimmte Dampfdichte bezogen werden. Wood nimmt als Maass dafür die Temperatur des Dampfes, die er mit einem Thermoelement misst. So bekommt er schliesslich eine Dispersionscurve für 644° Celsius, bei einer Länge des Dampfcylinders von acht Centimetern. Mit ihrer Hülfe werden auch aus den directen Beobachtungen die absoluten Werthe der ν ermittelt. Es sei hierbei bemerkt, dass die Werthe für prismatische Ablenkung

in der Nähe der D-Linien nicht aus den Photographieen ermittelt werden, da in ihnen keine Nulllage des Spectrums photographirt ist, sondern nach einer besonderen Methode, indem nämlich im Ocular des Spectrographen eine in ein Quadratnetz getheilte Glasplatte angebracht, und die Ablenkung subjectiv nach Feldern gemessen wird. Ein Bild davon bei sehr geringer Dampfdichte (Zwischenraum zwischen den D-Linien hell) giebt Fig. 71. Im Ultraviolett wird folgendes Verfahren angewandt: an dem Halter der photographischen Platte wurde ein Schieber (Fig. 72) befestigt, welcher von einer Anzahl je ungefähr 2 mm breiter Spalte durchsetzt war, und zwar war die Breite der festen Zwischenräume die gleiche wie die der Spalte. Dieser Schieber wurde

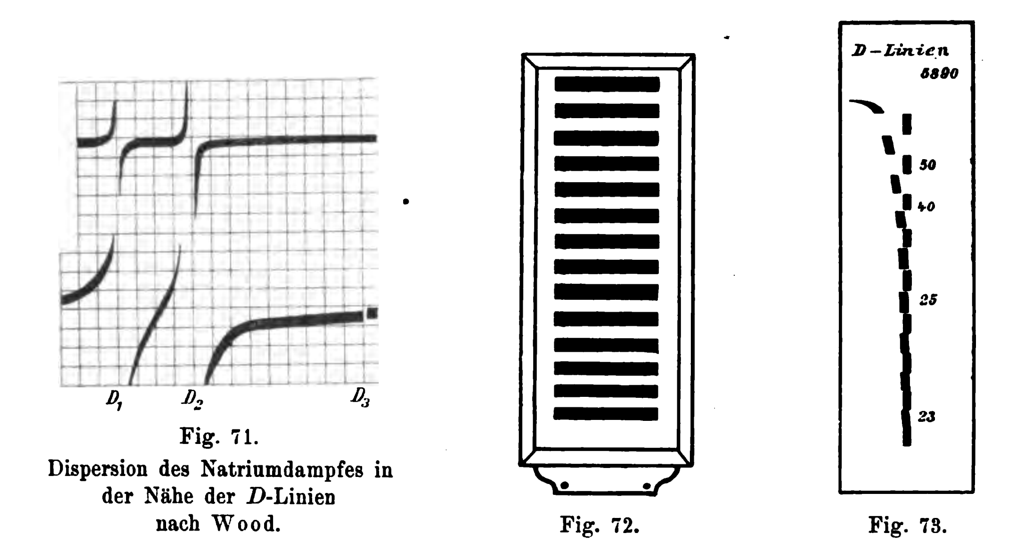


Fig. 71. Dispersion des Natriumdampfes in der Nähe der D-Linien nach Wood.

Fig. 72.

Fig. 73.

während der Expositionen in dem Plattenhalter belassen und blendete das Spectrum in regelmässigen Zwischenräumen ab.

Wenn die Röhre im Verbrennungsofen zu voller Rothgluth erhitzt worden war, wurde die photographische Platte mit dem vorgeschalteten geschlitzten Schieber exponirt. Das anomal dispergirte Spectrum wurde so in kleine Abschnitte zerlegt, welche den Spalten im Schieber entsprechen. Darauf liess man die Röhre sich abkühlen, zog den Schieber um die Breite eines Spaltes heraus und machte eine zweite Exposition, welche nun die Lage des unabgelenkten Spectrums wiedergab (Fig. 73).

325. Auf die so erhaltenen Werthe wendet Wood die Sellmeier'sche Dispersionsformel an. Da wir uns im sichtbaren Spectrum in genügender Entfernung von den beiden ultravioletten Stellen starker Absorption befinden, können wir die Formel in der einfachen Form mit nur einem Summenglied schreiben:

$$\nu^2 = 1 + \frac{D\,\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}\,.$$

Tabelle 57.

Brechungsindices des Natriumdampfes im Vacuum für 644° C., nach R. W. Wood.

λ	ν beobachtet	ν berechnet
7500	1.000117	
6310	1.000197	
6200	1.000291	1.000285
6137	1.000335	
6055	1.000523	1.00052
6013	1.000658	
5977	1.000934	
5960	1.001164	
5942	1.001532	
5916	1.002972	
5875	0.995410	0.9958
5867	0.996929	0.99692
5858	0.997711	
5850	0.998172	0.99815
5843	0.998492	
5827	0.998862	
5807	0.999093	
5750	0.999505	
5700	0.999599	
5650	0.999650	
5460	0.9998294	9.999829
5400	0.9998481	
5300	0.9998807	0.999885
4500	0.9999508	0.999965
3610	0.9999698	
3270	0.9999768	0.999987
2260	0.9999877	0.999995

Brechungsindices in der Nachbarschaft der D-Linien.

λ	ν berechnet	ν beobachtet
5875	0.9958	0.9954
5882	0.9890	0.9908
5885	0.9830	0.9860
58866	0.9750	0.9770
58884	0.9450	0.9443
58896	0.697	0.614
5991	1.0046	
5904	1.0092	
5901	1.0138	
58994	1.0184	
58976	1.0557	
5897	1.094	
58964	1.386	

Dabei nehmen wir an, dass wir die beiden D-Linien als einen Streifen mit der mittleren Wellenlänge $\lambda_m = 589.3 \mu\mu$ betrachten dürfen. Wir haben nunmehr nur eine unbekannte D. Berechnen wir D aus zwei Werthen, etwa für $\lambda = 546\ \mu\mu$ (grüne Querschnittlinie)und $\lambda = 585\ \mu\mu$ ganz nahe bei den D-Linien, so bekommen wir 0.000056 resp. 0.000054, also überraschend gute Uebereinstimmung. Mit dem mittleren Werth 0.000055 werden einige ν berechnet, die sich in der Tabelle 57 finden. Die Uebereinstimmung ist auch in der Nähe der Streifen ganz gut, bis auf die unmittelbare Nachbarschaft. Hier würde man vermuthlich bessere Resultate erhalten mit zwei Summengliedern, und den Wellenlängen der beiden D-Linien als λ_{m_1} und λ_{m_2}. Indessen ist zu bedenken, dass die Constanten D_{m_1} und D_{m_2} der zweigliedrigen Formeln sicher sehr verschieden sein müssen, wie aus der viel stärkeren Dispersion bei der Linie D_2 hervorgeht. Zu ihrer Berechnung aus der Formel sind aber die Messungen nicht genau genug.

Der Fall des Natriumdampfes ist darum so interessant, weil er uns zeigt, wie gut die Dispersion mit ihrer grossen „Anomalie“ durch die Dis-

persionsformel ohne ein Reibungsglied, d. h. also ohne Einführung des Extinctionsindex dargestellt werden kann. Das Gebiet, wo der Extinctionsindex verhältnissmässig grosse Werthe annimmt, d. h. wo die vollständigeren Formeln mit dem Reibungsglied in Anwendung gebracht werden müssen, und wo die Curve plötzlich sich umwenden muss, wird ungefähr mit dem Punkte beginnen, wo der Brechungsindex imaginär wird. Die zugehörige Wellenlänge λ' erhalten wir, wenn wir

$$\frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} = 1$$

setzen, und nach λ auflösen. Wir bekommen dann $\lambda' = 588.98\ \mu\mu$, also nur 0.2 Angström-Einheiten von 589 entfernt (vgl. § 141).

326. Wood zeigt ferner durch ein hübsches Experiment, dass die vom Dampf absorbirte Energie in Wärme umgewandelt wird. Indem er die Röhre zur Kammer eines Radiophons macht, zeigt er, dass dieses nur ertönt, wenn es mit Licht durchstrahlt wird, in dem Wellen von der Periode der Natriumlinien vorhanden sind. Löscht man diese durch einen Farbenfilter (Cyanin) aus, so schweigt das Radiophon.

Man sollte annehmen, dass die Moleciüle des Dampfes, wenn sie heftig ins Mitschwingen gerathen, eine Art Fluorescenzlicht aussenden würden. Schon Wiedemann und Schmidt[1]) hatten dies constatirt. Wood gelingt es, das Spectrum dieses Lichtes zu photographiren und zu zeigen, dass es völlig mit dem Absorptionsspectrum übereinstimmt, mit alleiniger Ausnahme der D-Linien (vgl. die Anschauungen von Sellmeier § 139 und Planck § 186).

327. Verschiedene Metalldämpfe. Eine sehr brauchbare Methode hat in neuester Zeit Ebert[2]) angegeben. Zwei breite Ströme geeignet vorerhitzten Wasserstoffgases werden unter hohen Drucken in schräger Richtung gegen einander geblasen, über dem Orte, wo das Metall im Lichtbogen oder durch ein Gebläse verdampft wird. Man erhält so einen prismatischen, mit Metalldampf erfüllten Raum, dessen Prismenwinkel nur wenig von dem Winkel abweicht, unter dem die Gasstrahlen gegen einander laufen. Die Versuchs anordnung zeigt Fig. 74a, 74b.

Durch die Eisenröhren A_1 und A_2 wird der Wasserstoff, der hier vorgeheizt wird, aus der Bombe (unter Zwischenschaltung eines Waschraumes mit Pyrogallollösung zum Entfernen der noch immer in dem electrolytisch entwickelten Wasserstoffe enthaltenen Spuren von Sauerstoff, sowie eines Schwefelsäuretrockenthurmes und je eines geeigneten Regulirhahnes auf jeder Seite) in die Kammer B gepresst, die oben einen pultdachförmigen Aufsatz trägt, dessen beide Seiten CC unter einem Winkel von 90° gegen einander

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Fluorescenz des Natrium- und Kaliumdampfes und Bedeutung dieser Thatsache für die Astrophysik. Wied. Ann. **57**. p. 447—453 (1896).

2) H. Ebert, Die anomale Dispersion der Metalldämpfe. Phys. Zeitschr. **4**. p. 473—476 (1903).

stossen. Hier ist der ins Freie führende Schornstein D aufgesetzt. Die Enden der Kammer tragen breite Flanschen, die eben abgeschliffen sind. Auf diese sind Rahmen aus Asbestpappe mittelst Wasserglases aufgekittet, auf welche die das Ganze auf beiden Seiten abschliessenden dicken Spiegelglasplatten E_1 E_2 ebenso aufgekittet sind. Dieselben werden durch einen Eisenrahmen unter Zwischenlage eines zweiten Asbestrahmens angepresst, der durch je vier Ueberfangschrauben an jedem Ende festgehalten wird. Die Dichtungsfugen werden mit Wasserglas und Mennigekitt überstrichen, Kittmittel, welche genügend hitzebeständig sind. Die innere Asbestzwischenlage schützt im Allgemeinen die Glasplatten vor einem zu intensiven Wärmestrom; da diese von

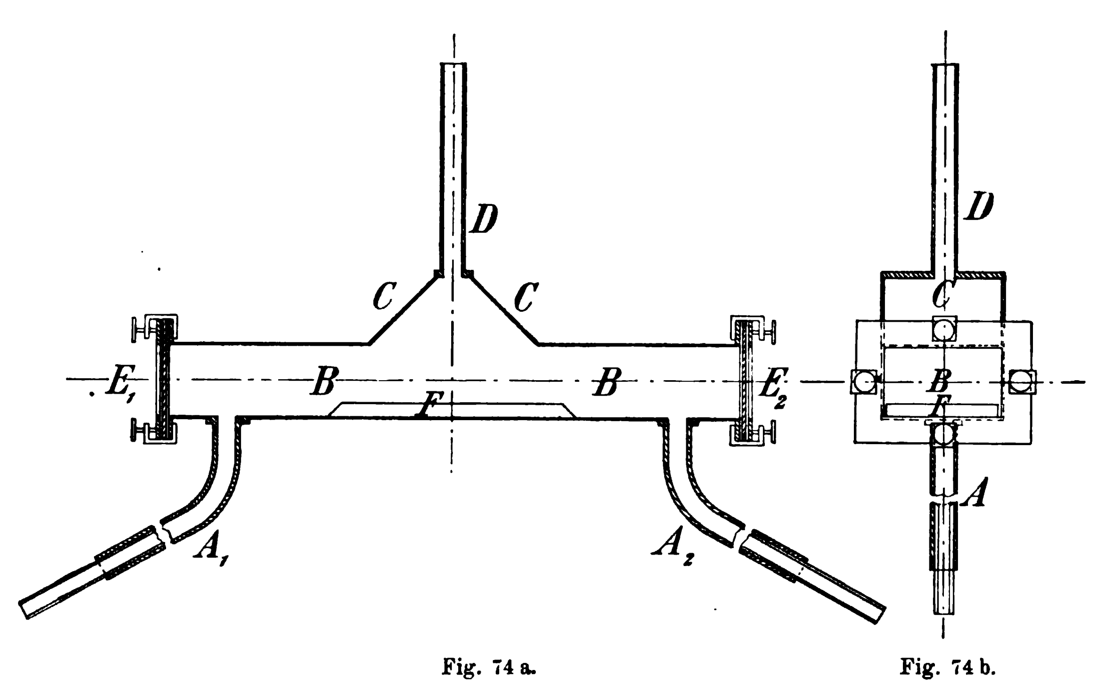


Fig. 74 a. Fig. 74 b.

allen Seiten her gleichmässig erwärmt werden, so springen sie bei vorsichtigem Anheizen nur selten; gewöhnlich findet Scheibenbruch erst beim Abkühlen statt.

Das Metall wird in das aus Eisen gepresste, die ganze Breite der Heizkammer ausfüllende Schiff F in Form von Spähnen gebracht; diese Schiffe. von denen für jedes Metall ein besonderes vorzusehen ist, schmelzen freilich am Boden oft fest, können aber durch starkes Klopfen immer wieder aus der Kammer B herausgebracht werden.

Der ganze Apparat ist in einen Ofen aus Chamottesteinen eingebaut, so dass nur die Enden E_1 E_2 herausschauen. Unter F wird die Heizquelle, Terquembrenner, eine oder mehrere Gebläselampen, angebracht. Vor dem Anheizen muss sorgfältig mit Wasserstoff ausgespült und während des Versuches jedes Eindringen von Luft vermieden werden, da sonst das im Apparat vorhandene Knallgas zu einer furchtbaren Explosion führen kann.

Blickt man in der Mittellinie durch den Apparat, so sieht man den Metalldampf von beiden Seiten des Schiffes her gleichmässig zu dem Raume CC emporsteigen; die von der Seite her herandrängenden Wasserstoffgasmassen halten bei richtiger Regulirung den Dampf zusammen und verhindern dessen Diffusion nach den Enden hin, wo er sich sonst auf den kühleren Glasplatten niederschlagen würde. Namentlich oberhalb der Mittellinie, wo der Gasstrom schon sehr nahe der Richtung der Wände CC folgt, findet man leicht eine allerdings eng begrenzte Zone, innerhalb deren der umschlossene Metalldampfkern ziemlich genau von zwei Ebenen begrenzt erscheint, welche unter einem gegenseitigen Neigungswinkel von 90° emporsteigen. Diese Zone blendet man durch einen vor E_1 oder E_2 gestellten, in seiner Breite regulirbaren und hoch oder tief zu stellenden Spalt aus. Im Uebrigen ist die Anordnung die der gekreuzten Spectren.

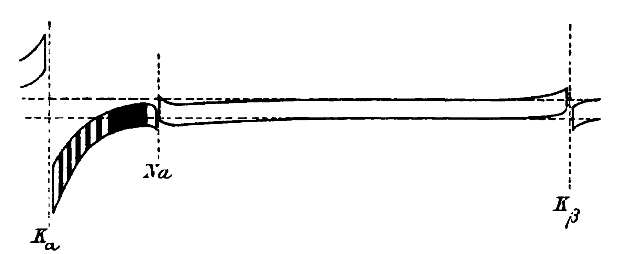


Fig. 75. Dispersion des Kaliumdampfes nach Ebert.

Ebert theilt das Spectrum des Kaliumdampfes (photographisch aufgenommen) mit (Fig. 75). Es sei bemerkt, dass die *Na*-Linie immer mit auftritt; zwischen K_a und D befinden sich Absorptionsbanden, die aber nicht kräftig genug sind, um deutliche Anomalieen hervorzurufen.

Für die der rothen Absorptionslinie nach Roth zunächst liegende Wellenlänge findet Ebert[1]) $\nu = 1.00176$, für die nach violett $\nu = 0.99844$. Weiter beschreibt er Versuche mit dem, in einem Graphitspiegel über verdampfenden Metallen erzeugten Lichtbogen, bei denen die Spectrallinien der Metalle Erscheinungen zeigen, wie sie unter anderem für die Spectra der „Neuen Sterne" characteristisch sind: Neben den dunklen Absorptionslinien Aufhellung des continuirlichen Hintergrundes nach dem Roth zu, Verbreiterung der Absorptionslinien nach dem Violett. Diese Erscheinung findet in der anomalen Dispersion in der Umgebung der Linien ihre Erklärung.

328. Auch Lummer und Pringsheim[2]) haben eine neue Methode

---

1) H. Ebert, Wirkung der anomalen Dispersion von Metalldämpfen. Boltzmann-Festschrift p. 448—454 (1904).

2) O. Lummer und E. Pringsheim, Zur anomalen Dispersion der Gase. Phys. Zs. **4**. p. 430—431 (1903). Demonstration der anomalen Dispersion in Gasen. Ber. d. d. phys. Ges. **2**. p. 151—153 (1904).

mitgetheilt. Metallisches Natrium wird in einem Eisenlöffel geschmolzen, und die Gebläseflamme so regulirt, dass die heisseste Stelle ihres inneren Kegels die Oberfläche des geschmolzenen Salzes gerade berührt. Bei geeigneter Stellung der auftreffenden Stichflamme bildet sich eine horizontale, hell leuchtende Natriumflamme von grosser Steifigkeit, die deutlich prismatische Schichtungen zeigt. Das Gleiche gelingt mit Thalliumchlorid.

Auch der Flammenbogen der farbigen Bogenlampen bringt ähnliche Wirkungen hervor, wenn man die Kohlen mit den geeigneten Substanzen tränkt.

329. Puccianti[1]) hat seine in § 295 beschriebene interferentielle Methode auch auf Gase und Dämpfe angewandt, und damit für Metalldämpfe in der Bunsenflamme wie im electrischen Lichtbogen, ferner für Untersalpetersäure bei Zimmertemperatur und für Joddampf recht gute Resultate erhalten.

330. Kohlensäure (obgleich kein Element, hier eingeschaltet). J. Koch[2]) hat den Brechungsindex der Kohlensäure (bei 0° Cels. und 760 mm) für 8.69 μ (Reststrahlen vom Gyps) gemessen und zu 1.0004578 gefunden. Für *D*-Licht haben andere Beobachter[3]) die Werthe gefunden:

1.0004492	Ketteler
1.0004544	Mascart
1.0004502	Perreau
1.0004510	Walker.

Zieht man weiter in Betracht, dass die Dielectricitätsconstante der Kohlensäure (bei 0° Cels. und 760 mm.) von Boltzmann[4]) zu 1.000946, von Klemençiç[5]) zu 1.000985 bestimmt worden ist, so scheint hier anomale Dispersion vorzuliegen. Nach K. Ångström[6]) und Rubens und Aschkinass[7])

1) L. Puccianti, Metodo interferenziale per lo studio della dispersione anomala nei vapori. Mem. soc. spettr. Ital. **33**. p. 133—138 (1904). — Esperienze sulla dispersione anomala dei vapori metallici nell' arco elettrico alternativo che illustrano la questione degli spettri molteplici di un elemento. Acc. dei Lincei (5) **6**. 27—35 (1906).

2) J. Koch, Bestimmung der Brechungsindices des Wasserstoffs, der Kohlensäure und des Sauerstoffs im Ultraroth. Drude's Ann. **17**. p. 658—674 (1905).

3) E. Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865. E. Mascart. Compt. Rend. **78**. p. 616 u. 679 (1874); **86**. p. 321 u. 1182 (1878). Ann. éc. norm. (2) **6**. p. 1 (1877). — F. Perreau, Étude experimentale de la dispersion et de la réfraction des gaz. Journ. de phys. (3) **4**. p. 411—416 (1895). Ann. chim. phys. (7) **7**. p. 289—348 (1896). — G. W. Walker, On the dependence of the refractive index of gases on temperature. Proc. Roy. Soc. **72**. p. 24 (1903). Nature **67**. p. 574 (1903). Proc. Roy. Soc. **71**. p. 441—442 (1903). Phil. Trans. (A) **201**. p. 435 —455 (1903).

4) L. Boltzmann, vergl. § 163.

5) J. Klemençiç, Experimentaluntersuchung über die Dielectricitätsconstante einiger Gase und Dämpfe. Wien. Ber. **91**. II, p. 712—759 (1885).

6) K. Ångström, Untersuchungen über die spectrale Vertheilung der Absorption im ultrarothen Spectrum. Oefv. Vet. Ac. Förh. p. 549 (1889). Phys. Revue. **1**. p. 606 (1892).

7) H. Rubens und E. Aschkinass, Beobachtungen über Absorption und Emission von Wasserdampf und Kohlensäure im ultrarothen Spectrum. Wied. Ann. **64**. p. 584—601 (1898).

hat Kohlensäure zwei Absorptionsgebiete im Ultraroth, eines mit den beiden Maxima 2.7μ und 4.4μ, eines mit dem Maximum 14.7μ.

D. Reflexion im Absorptionsgebiet und Methode der Reststrahlen.

331. Die Reflexion im Absorptionsgebiet hat für uns darum Interesse, weil sie zu einer bequemen Bestimmung der Gebiete starker Absorption im nicht sichtbaren Spectrum führt.

Wir haben in §§ 277—282 gesehen, dass die Gesetze der metallischen Reflexion sich aus denen der gewöhnlichen Reflexion durch Einführung des complexen Brechungsverhältnisses herleiten lassen. Für senkrechte Incidenz gilt nun bei durchsichtigen Medien (A_e die Amplitude des einfallenden, A_r die des reflectirten Lichtes, Polarisationsebene beliebig):

$$\frac{A_r}{A_e} = \frac{\nu - 1}{\nu + 1}. \tag{430}$$

Also bekommen wir, wenn A wie in § 279 die complexe reflectirte Amplitude, und Δ den Phasensprung bedeutet:

$$\frac{\mathsf{A}}{A_e} = \frac{A_r e^{i\Delta}}{A_e} = \frac{\mathfrak{n} - 1}{\mathfrak{n} + 1} = \frac{\nu - 1 - i\varkappa}{\nu + 1 - i\varkappa}. \tag{431}$$

Multipliciren wir diese Gleichung rechts und links mit ihrer complex conjugirten (Vorzeichen von i umdrehen), so bekommen wir:

$$\frac{A_r^2}{A_e^2} = \frac{J_r}{J_e} = \frac{(\nu - 1)^2 + \varkappa^2}{(\nu + 1)^2 + \varkappa^2} = R, \tag{432}$$

wo J_r und J_e offenbar die reflectirte und einfallende Intensität bedeutet. $\frac{J_r}{J_e} = R$ bei senkrechtem Auffall nennt man das Reflexionsvermögen des Körpers.

Nach (432) hängt R nicht nur, wie bei durchsichtigen Körpern, wo

$$R = \left(\frac{\nu - 1}{\nu + 1}\right)^2$$

ist, von ν, sondern auch von $\varkappa$ ab. Schreiben wir

$$R = \frac{1 + \nu^2 + \varkappa^2 - 2\nu}{1 + \nu^2 + \varkappa^2 + 2\nu}, \tag{433}$$

so sehen wir, dass R um so grösser ist, je kleiner 2ν im Vergleich zu $1 + \nu^2 + \varkappa^2$ ist. Dies ist bei Metallen in hohem Maasse im ganzen Spectralbereich, und bei Farbstoffen im Gebiet des Absorptionsstreifens der Fall, und

so erklärt sich der Metallglanz. Je grösser $\varkappa$ bei gleichbleibendem ν ist, um so grösser ist das Reflexionsvermögen. Bei Metallen, wo ν und $\varkappa$ relativ langsam mit der Wellenlänge variiren, liegen die Verhältnisse nicht so complicirt, wie bei den Farbstoffen, bei denen die Variation beider Grössen in einem kleinen Spectralbereich sehr gross ist. Wood[1]) hat die Berechnung für Cyanin durchgeführt, und die Curve der Fig. 76 erhalten, die wohl keiner weiteren Erläuterung bedarf.

332. Aus alledem ersehen wir, dass das Reflexionsvermögen aller Stoffe grösser sein muss für diejenigen Strahlen, die sie stark absorbiren, als für

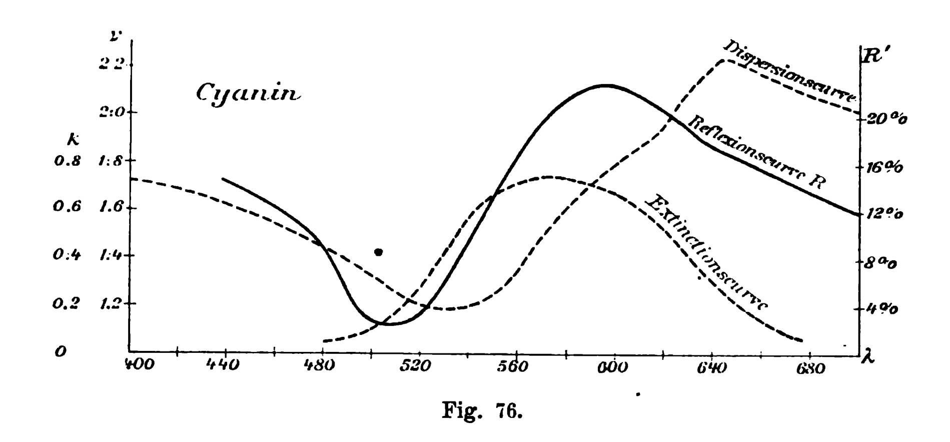


Fig. 76.

die schwach bezw. gar nicht absorbirten. Hierdurch wird die Oberflächenfarbe[2]) erklärt. Sie lässt sich mittelst der Formel (433) leicht berechnen, und z. B. für Cyanin ohne weiteres aus Fig 76 ablesen.

Bei unseren bisherigen Beobachtungen haben wir senkrechten Auffall des Lichtes vorausgesetzt. Bei schiefem Auffall modificiren sich die Formeln, denn ν und $\varkappa$ sind abhängig vom Einfallswinkel, und damit erklärt sich die Veränderung der Oberflächenfarbe mit dem Einfallswinkel, die zu der Bezeichnung „Schillerfarben" geführt hat. Auch die Veränderungen der Oberflächenfarbe mit dem Brechungsindex des angrenzenden Mediums finden damit ihre Begründung. Eine auf Glas ausgebreitete Fuchsinschicht z. B. sieht von der Luftseite betrachtet goldgelb, von der Glasseite betrachtet blaugrün aus. Das Blaugrün geht mit wachsendem Einfallswinkel in weissliches Blau über.

333. Das starke Reflexionsvermögen für gewisse Strahlengattungen haben Rubens und Nichols[3]) benutzt, um aus der Strahlung einer Lichtquelle

---

1) R. W. Wood, Surface color. Phys. Rev. **14.** p. 315—318 (1902).

2) Vergl. dazu die ausgezeichnete Monographie von B. Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben. Braunschweig 1895.

3) H. Rubens und E. F. Nichols, Versuche mit Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge. Wied. Ann. **60.** p. 418—462 (1897).

einzelne Spectralgebiete auszusondern. Lässt man z. B. die Strahlung eines Auerbrenners ohne Glascylinder fünfmal nach einander von polirten Flussspathflächen reflectiren, so besteht die Strahlung schliesslich fast nur aus Wellen von ca. 24.4 μ Länge. Dadurch wird angezeigt, dass Flussspath bei 24.4 μ ein Gebiet metallischer Reflexion besitzt, für welches das Reflexionsvermögen sehr viel grösser ist, als für die übrigen Wellenlängen.

Nach unseren obigen Ausführungen ist dies zugleich ein Gebiet starker Absorption und damit anomaler Dispersion. Wir sind also nach dieser Methode der „Reststrahlen" im Stande, die Lage der Absorptionsgebiete (Eigenschwingungen) im nicht sichtbaren Spectrum experimentell zu bestimmen, und mit der aus den Dispersionsformeln berechneten zu vergleichen.

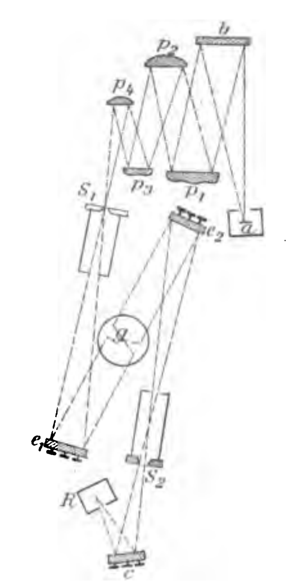


Fig. 77.

Die Versuchsanordnung ist die der Fig. 77. *a* bedeutet die Lichtquelle (Zirkonbrenner oder Gasglühlicht). Durch den innen versilberten Hohlspiegel *b* werden die Strahlen schwach convergent gemacht, so dass sie nach der Reflexion an den Oberflächen der Substanz p_1 bis p_n, von welchen in der Figur vier gezeichnet sind, auf dem Spalt des Spiegelspectrometers s_1 e_1 e_2 s_2 zu einem reellen Bilde der Lichtquelle sich vereinigen. Auf dem Tischchen des Spectrometers steht ein Beugungsgitter *g* aus parallelen feinen Drähten[1]) zur Bestimmung der Wellenlängen der Strahlen. Die Messung geschieht mittelst einer im Collimator bei s_2 angebrachten linearen Thermosäule, oder, nach Reflexion durch einen Hohlspiegel *C*, mittelst eines Radiometers *R*.

334. Auf diese Weise werden bei Quarz Absorptionsgebiete festgestellt bei den Wellenlängen 8,50 μ, 9,02 μ, 20,75 μ. (Durch directe Messung der Absorption hatte Nichols[2]) 8.41 und 8.80 μ gefunden, also gute Uebereinstimmung.)

In welcher Weise dies Resultat zur Prüfung der Dispersionsformeln benutzt werden kann, haben wir im dritten Abschnitt gesehen.

Auf dieselbe Weise ergiebt sich für Flussspath ein Absorptionsgebiet bei 24.4 μ für Glimmer bei 9.20, 18.40, 21.25 μ. Für die Reststrahlen von Quarz und Fluorit wird dann weiter der Brechungsindex des (für sie durchlässigen) Steinsalzes und Sylvins mittelst spitzer Prismen gemessen, mit seiner Hülfe die Dispersionscurve dieser beiden Substanzen (im Anschluss an frühere Beobachter) berechnet, und für Steinsalz bei 56.1 μ, für Sylvin bei 67 μ Absorptionsgebiete durch diese Rechnung gefunden (vgl. § 264—266). Versuche

---

1) H. E. J. G. du Bois und H. Rubens, Polarisation ungebeugter ultrarother Strahlung durch Metalldrahtgitter. Wied. Ann. **49**. p. 593—632 (1893); vergl. Bd. I. p. 413.

2) E. F. Nichols, Wied. Ann. **60**. p. 401—417 (1897).

mit Reststrahlen [1]) an beiden Substanzen ergeben in der That 51,2 bezw. 61,1 μ. Dies sind zugleich die längsten, bisher aufgefundenen Wärmewellen. Mit Hülfe dieser Steinsalz- und Sylvin-Reststrahlen werden nun wieder Messungen der Absorption und Brechung verschiedener Substanzen vorgenommen. Sie ergeben für Quarz grosse Durchlässigkeit für diese Strahlen. Da nun nach Tabelle 24 auf pag. 487 ihr Brechungsindex (über 2,0) sehr viel grösser ist, als im sichtbaren Spectrum, so lassen sie sich mit Hülfe eines spitzwinkligen Quarzprismas aus der Gesammtstrahlung aussondern. Auch gelingt es in Folge der grossen Durchlässigkeit, das ν dieser Strahlen beim Quarz direct aus prismatischer Ablenkung zu bestimmen, alles Ergebnisse, die für die Prüfung der Dispersionsformeln im dritten Abschnitt von grosser Wichtigkeit waren.

335. Die Reststrahlenmethode ist von Aschkinass [2]) weiter ausgebildet worden, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das (metallische) Reflexionsvermögen sehr gross sein muss, um ihre Anwendbarkeit zu erlauben. Bei Quarz, Flussspath, Glimmer und Marmor bezw. Kalkspath liegen die Verhältnisse in dieser Beziehung sehr günstig, bei Gyps und Alaun aber nicht. Man muss dann weniger reflectirende Flächen verwenden, damit die restirende Intensität für die Messung gross genug ist. Freilich ist sie sehr unrein, doch gelingt es, durch eine sinnreiche Combination von Absorptionsmessungen in Platten von bekannter Durchlässigkeit (Quarz, Flussspath, Steinsalz) mit Reflexionsmessungen ein Urtheil über ihre Zusammensetzung zu gewinnen. Endlich wird die Reflexionscurve einiger Substanzen mit Hülfe eines Steinsalzprismas so weit verfolgt, wie die Durchlässigkeit des Steinsalzes erlaubt, also bis etwa 13 μ. Die Stellen starker Erhebungen dieser Curve sind wiederum die Gebiete der metallischen Absorption.

Nach letzterer Methode arbeiten später Porter [3]), Pfund [4]) und Coblentz [5]). Pfund findet merkwürdige Erscheinungen bei der Schwefelsäure. Einzelne Maxima entstehen und verschwinden mit fortschreitender Verdünnung, andere bleiben unverändert. Pfund schreibt die verschwindenden, nur in rauchender Schwefelsäure vorhandenen Maxima den undissociirten H_2SO_4

1) H. Rubens und E. Aschkinass, Das Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin. Wied. Ann. **65**. p. 241—256 (1898). Isolirung langwelliger Wärmestrahlen durch Quarzprismen. Wied. Ann. **67**. p. 459—466 (1899). Vergl. auch Lord Kelvin, The dynamical theory of refraction, dispersion and anomalous dispersion. Nature **58**. p. 546—547 (1898).

2) E. Aschkinass, Ueber anomale Dispersion im ultrarothen Spectralgebiet. Drude's Ann. **1**. p. 42—68 (1900).

3) J. T. Porter, Selective reflection in the infrared spectrum. Astrophys. J. **22**. p. 229—248 (1905).

4) A. H. Pfund, Polarisation and selective reflection in the infra-red spectrum. Astrophys. J. **24**. p. 19—42 (1906). Selective reflection in the infra-red. Phys. Rev. **22**. p. 362 (1906). Reststrahlen. The John Hopkins University Circular. Nr. 4. p. 17—19 (1906).

5) W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra. IV. Infrared reflection spectra. Carnegie Institution. Washington 1906. Phys. Zs. **8**. p. 85—86 (1907).

Molecülen zu, die neuen Maxima der Bildung von $\overset{+}{H}\,(\overset{--}{HSO_4})$ und $\overset{++}{HH}\,(\overset{--}{SO_4})$ Ionen. Die Reflexionscurven der Nitrate bezw. Sulfate von Kupfer, Nickel, Eisen, Cobalt, Cadmium, Natrium und Kalium zeigen bemerkenswerthe Aehnlichkeiten. Man ist darum versucht, die Maxima mit dem Vorhandensein der SO_4- bezw. NO_3-radicale in Beziehung zu bringen. Coblentz liefert ein ungemein reichhaltiges Beobachtungsmaterial mit zahlreichen Curventafeln. Die Resultate sämmtlicher bisher genannten Beobachter sind in den Tabellen 58 und 59 enthalten.

Tabelle 58.

Wellenlängen ultrarother Absorptionsgebiete nach Rubens u. Nichols [1], Rubens u. Aschkinass [2], Aschkinass [3], Coblentz [4].

Eckige Klammern bedeuten keine scharfen Maxima, sondern Buckel der Reflexionscurven. Runde Klammern bedeuten abweichende Messungen verschiedener Beobachter für dasselbe Reflexionsmaximum.

Substanz	Wellenlängen
Quarz	8.50[1]) (8.48[4]) 9.02[1]) (9.03[4])) 12.5[4]) sehr scharf 20.75[1])
Flusspath	24.4[1])
Kalkspath, Marmor	6.69[3]) (6.6[4]), 6.85[4])) 11.41[3]) 29.4[3])
Steinsalz	51.2[2])
Sylvin	61.1[2])
Gyps	8.69[3]) (8.7[4]) 30—40[3])
Glimmer (ohne genaue Bezeichnung)	8.32[1]) 9.38[1]) 18.40[1]) 21.25[1])
Glimmer (Muskovit, $H_2KAl_3(SiO_4)_3$	9.2[4]) 9.7[4]) [10.2[4])]
Glimmer (Biotit $(H,K)_2(Mg,Fe)_2Al(SiO_4)_3$)	[9.3[4])] [9.6[4])] 9.85[4])
Kali-Alaun	9.05[3]) (9.1[4])) ca. 30—40[3])
Bromnatrium (durch Schmelzung hergestelltes Stück)	ca. 50—52[3])
Bromkalium (durch Schmelzung hergestelltes Stück)	ca. 60—70[3])
Schwerspath[4]) $(BaSO_4)$	8.35 8.9 9.1
Coelestin[4]) $(SrSO_4)$	8.2 8.76 9.1
Kieserit[4]) $(MgSO_4 + 2H_2O)$	8.7 9.25
Glauberit $(NaSO_4\,CaSO_4)$	8.7
Ferrosulfat $(FeSO_4 + 7H_2O)$	9.1
Calciumsulfat[4]) $(CaSO_4)$ Anhydrit	8.6 [9.1]
Diaspor $(AlO(OH))$	8.55 [9.45 9.8 10.2] [12.8] 13.8 14.6
Magnesit $(MgCO_3)$	[6.5 6.8]
Feldspath $(KaAlSi_3O_8)$ (Orthoklas)	8.85 9.95
Talk $(H_2Mg_3Si_4O_{12})$	9.05 9.75
Turmalin	[7.5] 8.0 9.2 9.7 10.2 [10.7]
Albit $(NaAlSi_3O_8)$	8.7 9.7 10.0
Amphibol $(CaMg_3(SiO_3)_4)$	[8.7] 9.45 10.03 [11.0]
Verschiedene Glassorten	starkes Maximum bei 9.2—9.3
Carborundum	sehr starkes Maximum bei 12.0.

Tabelle 59.

Wellenlängen ultrarother Absorptionsgebiete nach Pfund (ohne Index), Porter[1]), Coblentz[2]).

Kalium-Natrium-tartrat				6.35	7.35		9.05	
Magnesium-Nitrat (geschmolzen)					7.45			
Cobalt-Nitrat (geschmolzen)					7.45			
Ammonium-Nitrat (geschmolzen)					7.45			
Calcium-Nitrat (geschmolzen)					7.45			
Silber-Nitrat					7.45			
Kalium-Nitrat					7.05	(7.15)[2])		
Nickel-Sulfat							9.05 (Lösung in Wasser[2]) 9.15 9.5)	
Cobalt-Sulfat							9.05	
Kupfer-Sulfat	3.3[2])						9.15 (Lösung in Wasser[2]) 9.15)	
Cadmium-Sulfat							9.10 (Lösung in Wasser[2]) 9.2)	
Ferri-Sulfat							9.05	
Natrium-Sulfat							9.02 (Lösung in Wasser[2]) 9.2)	
Kalium-Sulfat						(8.42[1])	8.85 (Lösung in Wasser[2]) 9.4)	
Rauchende Schwefelsäure					7.20	(7.40)[2])	8.60 (8.7)[2]) 10.35 (10.37)[2])	
Verdünnte Schwefelsäure							8.60 9.60	11.35
Salpetersäure					7.85		10.55	
Glycerin		4.80					9.70	
Natrium-Silicat							9.95	
Nitroso-Dimethyl-Anilin (geschmolzen)					7.40		9.00	
Zinksulfat-H_2O-Lösung[2])							9.2	
dopp. chromsaures Kali[1])								10.31
Weinsäure[1])			5.72					
Ammoniumchlorid[1])	3.44							
Ferrocyankalium[1])		4.84						
Kaliumbisulfat[1])							8.21.	

Fig. 78 zeigt die Reflexionscurven für Marmor und Kalkspath nach Aschkinass. Man sieht, dass ihr Verlauf durch die physikalische Structur von $CaCO_3$ nur wenig beeinflusst wird.

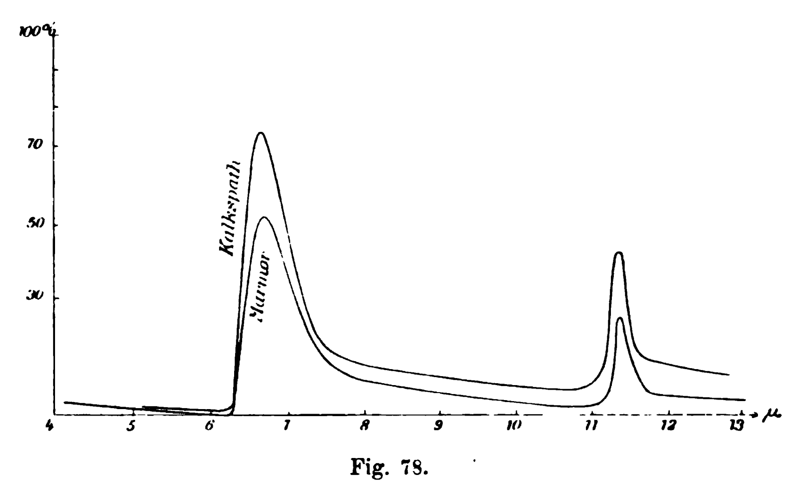


Fig. 78.

Reflexionscurven von Marmor und Kalkspath nach Aschkinass.

Fig. 78a, 78b zeigen einige Reflexionscurven nach Coblentz.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Metallsulfide. Antimonglanz und Zinkblende sind nach Coblentz im Ultraroth sehr durchlässig (vgl. § 317).

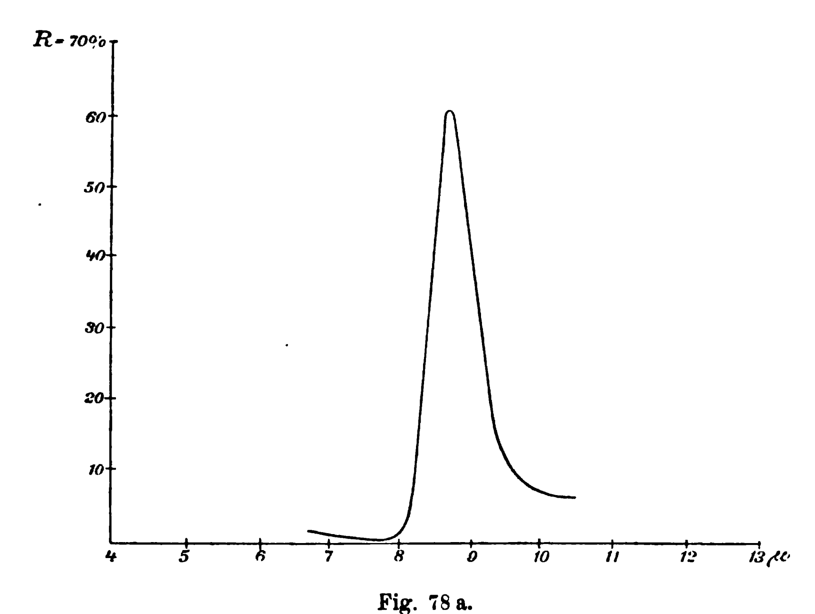


Fig. 78 a.
Reflexionscurve des Gypses nach Coblentz.

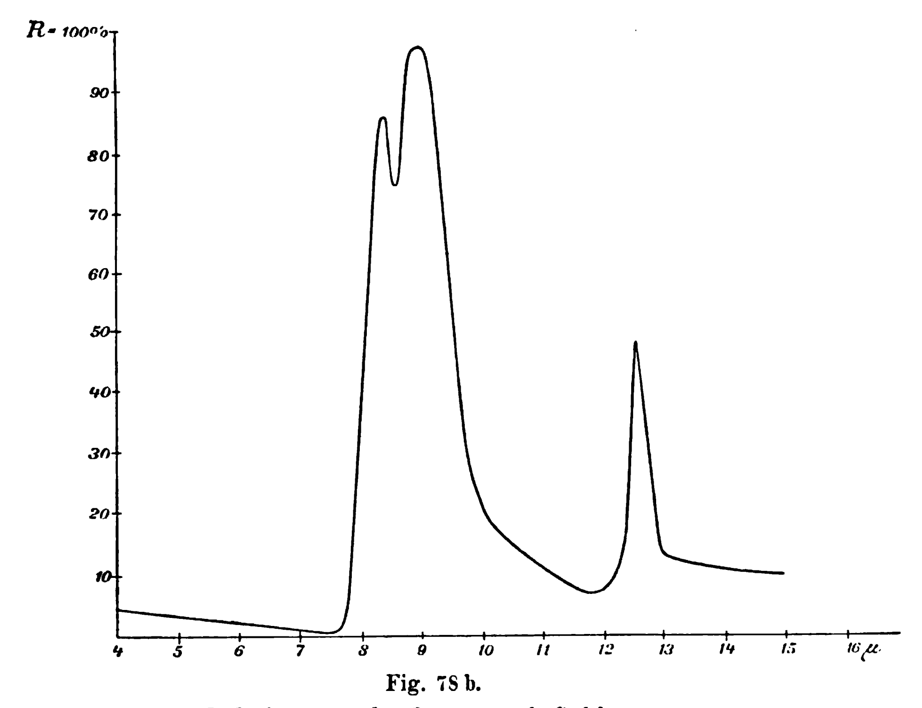


Fig. 78 b.
Reflexionscurve des Quarzes nach Coblentz.

In Uebereinstimmung damit und mit ihrem hohen Brechungsindex steht die constante Reflexion im Ultraroth (vgl. Fig. 78c).

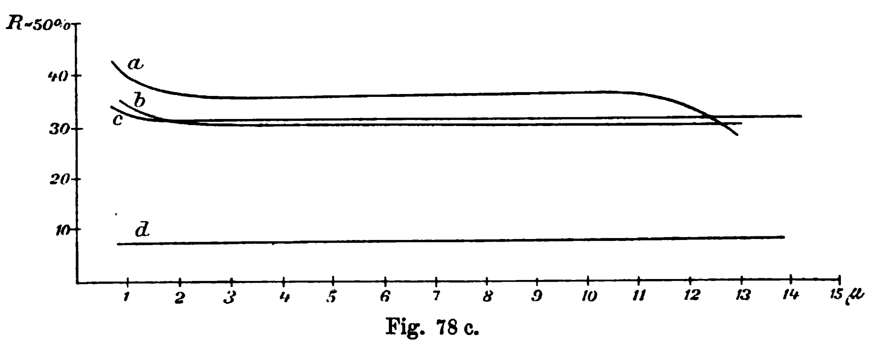


Fig. 78 c.
Reflexionscurven von (*a*) Antimonglanz, (*b*) Eisenglanz, (*c*) Bleiglanz, (*d*) Zinkblende.

E. Prüfung der Formeln für schiefen Einfall des Lichtes.

336. Wir haben dies Problem bereits in § 132 erörtert, und setzen es hier als bekannt voraus. Es ist enthalten in den Gleichungen:

$$\begin{aligned} \nu_\varphi^2 - \varkappa_\varphi^2 &= \nu^2 - \varkappa^2, \\ \nu_\varphi \varkappa_\varphi \cos r &= \nu\varkappa, \end{aligned} \tag{434}$$

wo r den Brechungswinkel des Lichtes (Winkel zwischen den Ebenen gleicher Phase und gleicher Amplitude), φ den Einfallswinkel bedeutet.[1]

Wir leiten aus diesen Gleichungen zunächst die Folgerung ab, dass stark absorbirte Strahlen niemals Totalreflexion erleiden können (vgl. § 215).

ν_φ ist definirt durch die Gleichung

$$\sin\varphi = \nu_\varphi \sin r. \tag{435}$$

Aus (434) folgt:

$$(\nu_\varphi^2 - \sin^2\varphi)\,\varkappa_\varphi^2 = \nu^2 \varkappa^2. \tag{436}$$

Da die rechte Seite positiv ist, folgt, dass immer

$$\nu_\varphi > \sin\varphi \tag{437}$$

sein muss. Da nun:

$$\sin r = \frac{\sin\varphi}{\nu_\varphi} \tag{438}$$

ist, so folgt, dass $\sin r$ immer kleiner als 1, d. h. also, dass der Winkel r immer reell sein muss. Es muss also unter jedem Einfallswinkel Licht aus Luft

1) Es ist hier bequemer, ν und $\varkappa$ durch den zugehörigen Einfallswinkel φ, statt den Brechungswinkel r, wie in § 132, zu characterisiren.

(oder einem beliebigen anderen angrenzenden Medium) in den absorbirenden Körper eindringen können. Eine totale Reflexion kann darum nicht stattfinden.[1])

337. Aus (434) ergiebt sich, unter Benutzung von (435)

$$\begin{aligned} 2\nu_\varphi^2 &= \sqrt{(\nu^2-\varkappa^2-\sin^2\varphi)^2+4\nu^2\varkappa^2}+(\nu^2-\varkappa^2+\sin^2\varphi),\\ 2\varkappa_\varphi^2 &= \sqrt{(\nu^2-\varkappa^2-\sin^2\varphi)^2+4\nu^2\varkappa^2}-(\nu^2-\varkappa^2-\sin^2\varphi). \end{aligned} \tag{438}$$

Dass die Brechung sich mit dem Einfallswinkel ändert, das Snellius'sche Gesetz also bei absorbirenden Medien nicht mehr gültig ist, hat schon Quincke[2]) durch indirecte Messungen an Metallen bestätigt, und Kundt bei Farbstofflösungen für möglich gehalten (vgl. § 104, 312).

Sorgfältige, directe Messungen aus neuester Zeit verdanken wir du Bois und Rubens[3]) und Shea.[4])

Erstere bestimmen die Brechung Kundt'scher Eisen-, Cobalt- und Nickelprismen, wenn sie die Neigung der Glasplatte gegen die Collimatorachse durch Drehung des Tischchens ändern, und dadurch den Einfallswinkel vergrössern. Die Abweichung vom Snellius'schen Gesetze ist für Einfallswinkel bis zu 40° unmerklich. Darüber hinaus zeigt aber insbesondere Nickel eine deutliche Abweichung in dem Sinne, dass der Brechungswinkel immer kleiner wird, als das Snellius'sche Gesetz verlangt, d. h. also, dass der Brechungsindex wächst. Sehr deutlich kann die Erscheinung bei diesen Metallen aus dem Grunde nicht sein, weil ihr ν sehr gross ist. Dagegen wird bei solchen Metallen, deren ν viel kleiner als 1 ist, das Wachsthum von ν ein sehr schnelles sein müssen. Dies geht schon aus der Betrachtung der einfachen Formel (435) hervor: Wenn nämlich ν_φ, wie beim Silber, für $\varphi = 0°$ etwa gleich 0.25 ist, so wird es mit wachsendem φ sehr schnell wachsen müssen, damit $\sin r$ kleiner als 1 bleibe. Ja, man kann ohne weiteres voraussehen, dass für ein bestimmtes φ das $\nu_\varphi = 1$ werden muss. Nur sind die Beobachtungen viel schwieriger, da die Ablenkungen sehr gering, und ihre Aenderungen daher auch klein sind.

Shea hat diese Frage durch sehr sorgfältige Messungen entschieden. Er bestimmt ν_φ für „rothes Licht" und für Einfallswinkel bis zu 70°, und erhält aus Gleichung (438) den Brechungsindex ν für senkrechte Incidenz. Die Werthe von ν, aus den verschiedensten Incidenzen berechnet, stimmen befriedigend überein, womit die Formel (438) als brauchbar erwiesen ist. Als Werthe der $\varkappa$ benutzt er die von Wernicke,

1) B. Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben. p. 27. Braunschweig 1895.

2) G. Quincke, Ueber die Brechungsexponenten der Metalle. Pogg. Ann. **120**. p. 599—605 (1863).

3) du Bois und Rubens, Brechung und Dispersion des Lichtes in einigen Metallen. Berl. Ber. **38**. p. 955—968 (1890). Wied. Ann. **41**. p. 507—524 (1890). Ueber ein Brechungsgesetz für den Eintritt des Lichtes in absorbirende Medien. Wied. Ann. **47**. p. 203—207 (1892).

4) D. Shea, Zur Brechung und Dispersion des Lichtes durch Metallprismen. Wied. Ann. **47**. p. 177—202 (1892).

Rathenau und Rubens gefundenen. Da $\varkappa$ in den benutzten Formeln keinen grossen Einfluss übt, so ist die Ungenauigkeit in der Bestimmung von $\varkappa$ ohne Bedeutung. Wir geben im Folgenden die Shea'sche Tabelle der ν_φ, worin die Werthe für 80° und 90° berechnete, nicht beobachtete sind. Man sieht, wie für Silber, Gold und Kupfer ν_φ stark wachsen, und grösser als 1 werden kann.

Tabelle 60.

Die Aenderung des Brechungsindex $\nu\varphi$ mit dem Einfallswinkel φ (für rothes Licht von ca. 640 $\mu\mu$) nach Shea.

φ	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Gold	0.26	0.34	0.43	0.56	0.69	0.80	0.90	0.97	1.01	1.03
Silber	0.35	0.39	0.48	0.60	0.72	0.83	0.92	0.99	1.03	1.05
Kupfer	0.48		0.59	0.69	0.80	0.90	0.98	1.05	1.09	1.10
Platin	1.99			2.05	2.08	2.11	2.14	2.16	2.18	2.19
Nickel	2.01			2.06	2.09	2.12	2.15	2.18	2.19	2.20
Eisen	3.03			3.07	3.09	3.10	3.12	3.14	3.15	3.15
Cobalt	3.16			3.19	3.21	3.22	3.25	3.27	3.28	3.28

Dass für Farbstoffe innerhalb des Absorptionsstreifens dieselben Gesetze gelten, zeigt ein Versuch Pflüger's.[1] Fuchsin hat für $\lambda = 461\,\mu\mu$ den Brechungsindex 0.83. Diese Farbe müsste also beim Einfall aus Luft schon für $\varphi = 56°$ Totalreflexion erleiden, wenn das Snellius'sche Gesetz gelten würde. In Wirklichkeit ist aber die Fuchsinschicht noch bei $\varphi = 87°$ durchsichtig.

338. Für die Berechnung von ν aus Beobachtungen beim schiefen Durchgang durch sehr spitze absorbirende Prismen hat Drude[2] bequeme Formeln gegeben. Wir hatten bei senkrechtem Durchgang (vgl. § 238) die Formel benutzt

$$\nu = \frac{\alpha + \beta}{\beta},$$

wo α der Ablenkungs-, β der Prismenwinkel ist. Drude gibt für schiefen Durchgang

$$\nu = \frac{\alpha + \beta}{\beta} \cos\varphi \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin^2\varphi}{\nu^2 + \varkappa^2} \right]. \tag{439}$$

Hier braucht $\nu^2 + \varkappa^2$ nur näherungsweise, z. B. aus dem Haupteinfallswinkel der untersuchten Substanz, bekannt zu sein, da $\nu^2 + \varkappa^2$ im Allgemeinen

1) A. Pflüger, Wied. Ann. **56**. p. 425 (1895).

2) Winkelmann's Handbuch der Physik. II. Aufl. **6**. p. 1314 (1906). Vergl. ferner die in § 314 citirte Litteratur.

sehr gross ist, und im Nenner noch mit 2 multiplicirt erscheint. In den meisten Fällen genügt schon die Formel

$$\nu = \frac{\alpha + \beta}{\beta} \cos \varphi. \tag{440}$$

Z. B. stellt sie die du Bois-Rubens'schen Beobachtungen recht gut dar.

II. Dispersion und Absorption als electromagnetische Resonanzphänomene.

339. Wir haben in § 200 gesehen, dass die von der Theorie geforderten Eigenschwingungen der Molecüle dispergirender Körper nicht im Sinne Koláček's aufgefasst werden dürfen als schnelle Wechselströme innerhalb der Molecülsubstanz, sondern als mechanische Schwingungen der electrisch geladenen Molecüle bezw. der Electronen. Denn bei den bekannten Dimensionen der Molecüle müssten im ersteren Falle die Eigenschwingungen sehr viel schnellere als die Lichtschwingungen sein.

Trotzdem ist die Frage von Interesse, ob es Körper giebt, bei denen Koláček's Anschauungen sich experimentell verwirklichen lassen. Für sehr lange Wellen ist dies in der That der Fall. Garbasso[1]) lässt electrische Wellen durch Holzplatten hindurchgehen, deren Oberfläche mit einer grossen Zahl electrischer Resonatoren (Stanniolstreifen) beklebt ist. Wir haben hier also eine Modification der bekannten Hertz'schen Gitterversuche. Die Reflexion und Absorption dieser Resonatorensysteme hängt ab von der Länge der Stanniolstreifen; sie ist am stärksten, wenn die Eigenschwingungsdauer der Resonatoren übereinstimmt mit der der Wellen. Das Resonatorensystem verhält sich darum wie ein Körper mit Oberflächenfarbe gegen sichtbares Licht.

Später beobachten Rubens und Nichols[2]) ähnliche Erscheinungen an langwelligen Wärmestrahlen ($\lambda = 23.7\,\mu$), die sie von kleinen Resonatorensystemen, nämlich geritzten Silberschichten auf Glas, reflectiren lassen. Die Stärke der Reflexion hängt sowohl von den Dimensionen der Silbertheilchen, wie auch von der Orientirung ihrer Längsrichtung zur Polarisationsebene der Strahlen ab (analog dem Hertz'schen Gitterversuche).

Endlich gelingt F. Braun[3]) dieser Versuch im Gebiete der sichtbaren Strahlung mit feinem, in gitterartiger Anordnung auf Glas niedergeschlagenem Metallstaub, hergestellt durch Zerstäubung feiner Metalldrähte durch eine starke electrische Entladung.

1) A. Garbasso, Sulla riflessione dei raggi di forza elettrica. Atti di Torino **28.** p. 816 (1893). La lumière électrique. Nr. 36 (1893).

2) H. Rubens und E. F. Nichols, Versuche mit Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge. Wied. Ann. **60.** p. 418—462 (1897).

3) F. Braun, Der Hertz'sche Gitterversuch im Gebiete der sichtbaren Strahlung. Drude's Ann. **16.** p. 1—19 (1905).

340. Garbasso und Aschkinass[1]) suchen die Erscheinungen der Dispersion mit langen electrischen Wellen künstlich nachzubilden. Sie construiren ein Prisma aus zahlreichen kleinen Resonatoren, indem sie Stanniolstreifen auf Glasplatten kleben, und diese so aufstellen, dass die Stanniolstreifen einen prismatischen Raum erfüllen. Ein Righi'scher Oscillator mit Hohlspiegel sendet ein paralleles Strahlenbündel durch das Prisma. Dies Bündel wird in der That aus seiner Richtung abgelenkt. Benutzt man zum Nachweis der Strahlung verschiedene, auf verschiedene Wellenlängen ansprechende Resonatoren, so steigt die Ablenkung mit abnehmender Wellenlänge des Resonators. Wollte man nun mit Sarasin und de la Rive annehmen, dass diese Erscheinung „multipler Resonanz" ihren Grund habe in der aus verschiedenen Schwingungsdauern zusammengesetzten Strahlung des Oscillators, so hätte man hier einen deutlichen Fall normaler Dispersion dieses Strahlungsgemisches durch das Prisma. Aber auch wenn man mit Poincaré und Bjerknes die multiple Resonanz als eine Folge der starken Dämpfung der Oscillatorschwingungen ansieht, kann man diese gedämpfte Schwingung nach dem Fourier'schen Theorem auffassen als eine Superposition von ungedämpften Schwingungen unendlich verschiedener Schwingungsdauer. Der Schluss auf die Deutung der Erscheinung als Dispersion ist dann derselbe. Garbasso und Aschkinass stellen weiter fest, dass die Absorption durch das Resonatorensystem mit wachsender Wellenlänge abnimmt; somit haben wir hier dieselben Verhältnisse wie bei einer absorbirenden Substanz auf der rothen Seite des Absorptionsstreifens. Auch die Kundt'sche Regel, nämlich die Verschiebung des Absorptionsgebietes eines gelösten Stoffes nach längeren Wellen mit wachsendem Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels, haben Aschkinass und Schaefer[2]) durch Eintauchen der Resonatorensysteme in Medien verschiedener Dielectricitätsconstante nachgewiesen.

Die Messungen erstrecken sich indessen nur auf Wellenlängen, die sehr verschieden sind von der des Resonators, d. h. wenn wir die Sprache der Optik anwenden, auf Gebiete ausserhalb des Absorptionsstreifens. Später ist es dann Schaefer[3]) gelungen, durch Steigerung der Intensität der

---

1) A. Garbasso und E. Aschkinass, Ueber Brechung und Dispersion der Strahlen electrischer Kraft. Wied. Ann. **53**. p. 534—541 (1894).

2) E. Aschkinass und Cl. Schaefer, Ueber den Durchgang electrischer Wellen durch Resonatorensysteme. Drude's Ann. **5**. p. 489—500 (1901). Cl. Schaefer, Ueber die selectiven Eigenschaften von Resonatorengittern. Drude's Ann. **16**. p. 106—115 (1905). M. Paetzold, Strahlungsmessungen an Resonatoren im Gebiete kurzer electrischer Wellen. Drude's Ann. **19**. p. 116—137 (1900). E. Aschkinass, Resonatoren im Strahlungsfelde eines electrischen Oscillators. Bemerkungen zu der Arbeit von M. Paetzold, Drude's Ann. 19. p. 841—852 (1906). Cl. Schaefer und M. Laugwitz, Zur Theorie des Hertz'schen Erregers und über Strahlungsmessungen an Resonatoren. Drude's Ann. **20**. p. 355—364 (1906).

3) Cl. Schaefer, Normale und anomale Dispersion im Gebiete der electrischen Wellen. Berl. Ber. 1906. p. 769—772 (1906).

Strahlung auch innerhalb des Streifens Messungen auszuführen. Er verwendet das Lecher'sche Drahtwellen-System in Drude'scher Anordnung, leitet die beiden parallelen Drähte durch das Resonatorensystem hindurch, und misst direct die Wellen innerhalb des Resonatorensystems. Er erhält so deutliche anomale Dispersion, wie aus der Tabelle 61 hervorgeht. Die Wellenlänge der Eigenschwingung ist ungefähr das doppelte der Resonatorlänge.

Tabelle 61.

Anomale Dispersion in Resonatorensystemen nach Schaefer.

L Resonatorlänge. l Wellenlänge der Strahlung. ν Brechungsindex.

L = 41 cm		L = 44 cm		L = 50 cm	
l	ν	l	ν	l	ν
37.7 cm	1.050	38.5 cm	1.055	38.5 cm	1.032
38.0 „	1.045	39.5 „	1.040	39.8 „	1.020
38.5 „	1.041	41.0 „	1.025	41.5 „	1.017
39.0 „	1.035	41.5 „	1.024	41.9 „	1.017
39.5 „	1.030	42.0 „	1.024	44.2 „	1.010
40.0 „	1.035	42.6 „	1.026	45.1 „	1.010
40.9 „	1.040	43.8 „	1.039	45.9 „	1.010
41.5 „	1.040	44.7 „	1.044		
42.0 „	1.050	45.2 „	1.047		
42.7 „	1.050	46.0 „	1.050		
45.0 „	1.060				
46.0 „	1.072				

341. Wir besprechen nunmehr eine Reihe von Beobachtungen an fein zertheilten Metallanhäufungen und anderen, discontinuirlich vertheilten Körpern, die man zuerst als Resonanzphänomene, in neuester Zeit aber als Beugungserscheinungen gedeutet hat.

Es gelingt Wood[1]), durch Condensation von Kalium- und Natriumdampf im Vacuum dünne Schichten dieser Metalle auf Glas niederzuschlagen, die im durchgehenden Licht verschiedene Farben, und im Spectrum starke Absorptionsbanden zeigen. Unter dem Microscop erkennt man deutlich, dass die Schichten aus zahlreichen Körnchen nahezu gleicher Grösse (ca. $^1/_3$ bis $^1/_2$ der Wellenlänge des *Na*-lichtes) bestehen, und Wood schliesst, dass diese Körnchen gegenüber den Lichtwellen als kleine electromagnetische Resonatoren wirken.

1) R. W. Wood, A suspected case of electrical resonance of minute meta particles for light-waves. A new type of absorption. Chem. News. **85**. p. 141 (1902). Phil. Mag. (6) **3**. p. 396—410 (1905). Proc. Phys. Soc. London **18**. p. 166—182 (1902). Univ. Wisconsin Sc. Club. 1. April (1902). On the electrical resonance of metal particles for light-waves. Second Communication. Phil. Mag. (6) **4**. p. 425—429 (1902). Proc. Phys. Soc. London **18**. p. 276 bis 281 (1902). The electrical resonance of metal particles for light-waves. Third Communication. Proc. Phys. Soc. London **18**. p. 515—523 (1903). Phil. Mag. (6) **6**. p. 259—266 (1903). Phys. Zs. **4**. p. 338 (1903).

Aehnlich sind die Resultate mit Goldschichten, erhalten durch Kathodenzerstäubung, und mit Silberschichten, gewonnen durch Verdunstung allotropischer Silberlösungen. Die Farbe ändert sich sowohl mit der Grösse der Körnchen, als auch durch Anfeuchtung der Schichten mit Petroleum, d. h. Umhüllung der Resonatoren mit einem andern „Lösungsmittel". Ferner gelingt es eine solche Schicht Silbers in guter prismatischer Form zu erhalten. Es ist mit rother Farbe durchsichtig, lässt aber auch Violett durch. Die Absorptionsbande liegt im Grün. Dies Prisma zeigt nun in der That anomale Dispersion. Das Roth wird weniger abgelenkt, als das Orange; das Violett aber so gut wie gar nicht.

Unabhängig von Wood erhält Kossogonoff[1]) ähnliche Resultate. Er meint ferner, dass die Farbe vieler Schmetterlingsflügel auf dieselbe Ursache zurückzuführen sei. Unter dem Microscop zeigen sich nämlich auf den Schuppen der Flügel runde Körnchen in gleichmässiger Vertheilung und Grösse, die für die verschiedenen Farben des Flügels verschieden gross sind. Der Durchmesser dieser Körnchen ist der Wellenlänge der Farbe des Flügels ungefähr gleich, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

Farbe	Roth	Karminroth	Hellroth	Orange	Grünl.-gelb	Grün	Violett	Schwarz	Schwarz
Durchmesser in $\mu\mu$	796	681	664	616	554	507	410	357	360

Bock[2]) findet Wasserdampf, der aus einer Röhre mit Spitze von etwa 1.7 mm lichter Weite unter ca. 100 mm Hg-Druck ausströmt, bei diffuser weisser Beleuchtung gefärbt, wenn man Luft, welche eine Säure durchperlt hat, ganz in der Nähe der Spitze, wo der Dampf noch unsichtbar ist, in ihn hineinbläst. Dass sich der Dampf zu sichtbarem Nebel condensirt, ist von R. v. Helmholtz und F. Richarz[3]) gefunden worden. Die Dicke der gebildeten Tröpfchen ist hierbei umgekehrt proportional der Concentration der Säure, und die Farbe des Dampfes ändert sich dementsprechend von Roth zu Violett, wenn die Concentration zu-, die Tropfengrösse abnimmt. Mittelst

---

1) J. Kossogonoff, Ueber optische Resonanz. Phys. Zs. **4**. p. 208—209 (1903). J. russ. chem. Ges. **35**. p. 307—323 (1903). Kiew. Universitätsnachr. **43**. (1903). Optische Resonanz als Ursache der Färbung der Schmetterlingsflügel. Phys. Zs. **4**. p. 258—261 (1903). Zur Frage der optischen Resonanz. Phys. Zs. **4**. p. 518—520 (1903). **5**. p. 192 (1904). Ueber mögliche Grösse der optischen Resonatoren. Boltzmann-Festschrift p. 882—889 (1904). Optische Resonanz als Ursache der auswählenden Reflexion und Brechung. Kiew. Universitätsnachr. p. 1—148 (1904). Vergl. auch A. Garbasso, Prioritätsbemerkung zu dem Aufsatz von J. Kossogonoff. Phys. Zs. **4**. p. 426 (1903). N. J. Kusnezow, Zur optischen Resonanz. Phys. Zs. **5**. p. 64 (1904). C. Scotti, Sulla risonanza ottica. N. Cim. (6) **7**. p. 339—355 (1904).

2) A. Bock, Zur optischen Resonanz. Phys. Zs. **4**. p. 339—341, p. 404—406 (1903).

3) R. v. Helmholtz und F. Richarz, Ueber die Einwirkung chemischer und electrischer Processe auf den Dampfstrahl und über die Dissociation der Gase, insbesondere des Sauerstoffs. Wied. Ann. **40**. p. 161—202 (1890).

Beugungserscheinungen bestimmt Bock die ungefähre Grösse der Tropfen, und findet Lichtwellenlänge und Tropfendurchmesser von gleicher Grössenordnung. Er erklärt die Erscheinung als Resonanzphänomen, insofern die Tropfen bei diffuser weisser Beleuchtung nur Licht von der Wellenlänge ihres Durchmessers reflectiren.

Kirchner[1]) untersucht die optischen Eigenschaften Lippmann'scher Emulsionen. Wenn man diese so belichtet, dass Reflexionen und damit die Bildung stehender Wellen, die zu den bekannten Interferenzfarben führen, völlig vermieden sind, zeigen sie dennoch ausgesprochene braunrothe, blaue oder grüne Färbung, die sich beim Aufquellen in Wasser ändert. Die Untersuchung ergiebt anomale Dispersion, und beim Aufquellen Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen kleinere Wellen. Beides wird durch Resonanzwirkung der in der Gelatine vertheilten Silbertheilchen erklärt. Beim Aufquellen vergrössert sich ihr Abstand, und verkleinert sich ihre Dämpfung und demgemäss ihre electromagnetische Eigenschwingungsdauer, d. h. das Absorptionsmaximum wandert nach Blau.

Ehrenhaft[2]) untersucht das Verhalten von solchen Suspensionen (wie z. B. colloidale Kieselsäure), die man als Suspension isolirender Theilchen in einem Dielectricum auffassen kann, und ferner Metallcolloide, bei denen die suspendirten Theilchen als leitend zu betrachten sind. Je nachdem müssen sich Unterschiede im Polarisationszustand des von den Theilchen diffus reflectirten Lichtes zeigen, wie sie z. B. J. J. Thomson[3]) für die Zerstreuung ebener electromagnetischer Wellen durch sehr gut leitende Kugeln berechnet hat. Dies wird durch das Experiment bestätigt. Ferner zeigen die Metallcolloide Absorptionsbänder, die als Resonanzphänomene gedeutet werden. Fast man demnach die suspendirten Metalltheilchen als leitende Kugeln auf, so kann man aus der Schwingungsdauer des Absorptionsbandes den Durchmesser der Kugel berechnen. Er ergiebt sich für colloidales Gold zu etwa 100 $\mu\mu$, also rund $^1/_5$ der Wellenlänge des grünen Lichts.

Kirchner und Zsigmondy[4]) stellen sehr sorgfältige Messungen an Gold-Gelatinepräparaten an. Die Anzahl der Goldtheilchen pro Volumeinheit wird mittelst des Ultramicroscops gemessen, und daraus ihre durchschnittliche Masse zu etwa 7.10^{-14} mg berechnet. Die Farbe der goldhaltigen Ge-

---

1) F. Kirchner, Ueber beobachtete Absorptions- und Farbenänderungen infolge von Abstandsänderungen der absorbirenden Theilchen. Leipz. Ber. **54**. p. 261—266 (1902). Zur Frage der optischen Resonanz. Phys. Zs. **4**. p. 426—427 (1903). Ueber die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmann'scher Emulsionen. Drude's Ann. **13**. p. 239—270 (1904). Vergl. dazu R. E. Liesegang, Drude's Ann. **14**. p. 630—631 (1904).

2) F. Ehrenhaft, Das optische Verhalten der Metallcolloide und deren Theilchengrösse. Wien. Ber. **112**. IIa. p. 181—209 (1903). Drude's Ann. **11**. p. 489—514 (1903). Zur optischen Resonanz. Phys. Zs. **5**. p. 387—390 (1904).

3) J. J. Thomson, Recent researches in electricity and magnetism. § 369—378.

4) F. Kirchner und R. Zsigmondy, Ueber die Ursachen der Farbenänderungen von Gold-Gelatinepräparaten. Drude's Ann. **15**. p. 573—595 (1904).

latinehäutchen ist im trockenen Zustande blau bis violettroth, im nassen Zustand aber roth. Die Form der Absorptions-Curven und ihre Verschiebung mit Anfeuchtung der Schichten, und damit wachsendem Abstand der Goldtheilchen entspricht qualitativ der Planck'schen Theorie. In gewissem Grade ist sogar eine quantitative Uebereinstimmung vorhanden, so dass es vielleicht nicht ungerechtfertigt erscheint, wenigstens in diesem Falle eine Resonatorwirkung zuzugeben, zumal eine Blättchenstructur der Goldtheilchen und damit eine sehr geringe Strahlungsdämpfung (vgl. die folgenden Einwendungen von Pockels) als wahrscheinlich anzunehmen ist.

342. Gegen die Auffassung aller dieser Erscheinungen als Resonanzphänomene erhebt Pockels[1]) gewichtige Bedenken. Er bemerkt zu den Untersuchungen Ehrenhaft's, dass die Thomson'schen Ableitungen nur gelten für Kugeln 1. von gegen die Lichtwellenlängen kleinem Radius, 2. von so guter Leitfähigkeit, dass im Innern der Verschiebungsstrom gegen den Leitungsstrom zu vernachlässigen ist, 3. mit gegenseitigen Abständen gross gegen ihren Radius. Bedingung 3 ist bei Metallcolloiden erfüllt. Bedingungen 1 und 2 lassen sich aber gleichzeitig nicht erfüllen, wenn man für die Leitfähigkeit nicht (wie Ehrenhaft) den Werth für stationäre electrische Ströme, sondern den ohne Zweifel hier richtigeren, viel kleineren Werth für schnelle Wechselströme einsetzt. Man kann also nicht gleichzeitig die selective Absorption der colloidalen Lösungen durch Resonanz erklären, und die Thomson'sche Theorie der diffusen Reflexion auf sie anwenden.

Ferner ist eine scharfe Resonanz der leitenden Kugeln überhaupt nicht möglich wegen ihrer starken Dämpfung durch Ausstrahlung, und damit ist die von Wood beschriebene selective Absorption und Reflexion nicht durch eine solche Annahme erklärbar.

Wohlverstanden handelt es sich hier um Resonanz der ganzen Metalltheilchen als solcher. Gegen die Annahme intramolecularer Resonanz dagegen will Pockels keine Einwendungen erheben, vermuthet aber, dass bei allen diesen Erscheinungen eher Interferenz- oder Beugungserscheinungen im Spiele seien.

Aehnliche Zweifel äussert Scotti[2]) bezüglich der Resultate von Kossogonoff und Bock.

343. Garnett[3]) hat eine Theorie der Erscheinungen in Gold-Rubingläsern gegeben, die sich den Thatsachen vortrefflich anpasst. Er geht aus von Ausdrücken, welche Lord Rayleigh[4]) für die Zerstreuung electromag-

---

1) F. Pockels, Zur Frage der „optischen Resonanz" fein zertheilter Metalle. Phys. Zs. **5**. p. 152—156 (1904). Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn Ehrenhaft „zur optischen Resonanz". Phys. Zs. **5**. p. 460—471 (1904).

2) C. Scotti, Sulla risonanza optica. N. Cim. (5) **7**. p. 334—355 (1904).

3) J. C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films. Phil. Trans. (A) **203**. p. 385—420 (1904). Proc. Roy. Soc. **76**. p. 370—374 (1905). Chem. News **92**. p. 37—39 (1905). , Phil. Trans. (A) **205**. p. 237—288 (1905).

4) Lord Rayleigh, On the incidence of aerial and electric waves upon small obstacles etc. Phil. Mag. (5) **44**. p. 28—52 (1897).

netischer Wellen durch kleine Kugeln abgeleitet hat, und betrachtet ein durchsichtiges Dielectricum, in welchem kleine Metallkugeln eingebettet sind, deren Radius und gegenseitiger Abstand klein gegen die Lichtwellenlänge sei.

Sei a der Radius einer Metallkugel, ν und $\varkappa$ der Brechungs- und Extinctionsindex des Metalls. Das Dielectricum sei reiner Aether. Wenn die Kugel durch eine periodische electrische Kraft X' erregt wird, so sendet sie nach Lord Rayleigh Wellen aus wie ein Hertz'scher Dipol, dessen Moment zur Zeit t ist ($\mathfrak{n} = \nu - i\varkappa$ gesetzt):

$$\mathfrak{x} = \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2} a^3 X'.$$

Hier ist X' die „erregende“ Kraft (vgl. pag. 388 ff.):

$$X' = X + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2} a^3 X',$$

wo das erste Glied rechts die electrische Kraft der Lichtwelle, das zweite Glied rechts die von den übrigen Metallkugeln ausgeübte Kraft, N die Anzahl Kugeln pro Volumeneinheit bedeutet. Daraus folgt:

$$X' = \frac{X}{1 - \frac{4\pi}{3} N \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2} a^3};$$

$$\mathfrak{x} = \frac{X \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2} a^3}{1 - \frac{4\pi}{3} N \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2} a^3}.$$

Nach den auf pag. 387 entwickelten Anschauungen können wir dann setzen:

$$\varepsilon' X = X + 4\pi N \mathfrak{x},$$

wo ε' die Dielectricitätsconstante des Gesammtmediums ist. Setzen wir $\frac{4\pi}{3} N a^3 =$ Volum des Metalls im Einheitsvolum des Mediums $= v$, so wird:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{3v \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2}}{1 - v \frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2}}.$$

Wenn das Dielectricum nicht reiner Aether ist, sondern ein Medium vom Brechungsindex ν_1, so wird:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{3v\nu_1^2 \frac{\mathfrak{n}^2 - \nu_1^2}{\mathfrak{n}^2 + 2\nu_1^2}}{1 - v \frac{\mathfrak{n}^2 - \nu_1^2}{\mathfrak{n}^2 + 2\nu_1^2}}.$$

Setzen wir:

$$\varepsilon' = \nu' - i\varkappa',$$

so sind ν' und $\varkappa'$ die optischen Constanten des Gesammtmediums, die somit aus den optischen Constanten des Metalls und des Dielectricums berechnet werden können. Wie man sieht, hängen ν' und $\varkappa'$ nur von v, dem Metallgehalt des Mediums, nicht von den Dimensionen der einzelnen Metallkugeln ab — wenn wir nur viele Metallkugeln pro Lichtwellenlänge annehmen.

Garnett berechnet nun die $\varkappa'$ der von Siedentopf und Zsigmondy ultramicroscopisch untersuchten Gold-Rubingläser. Da die beobachteten eigenthümlichen Polarisationsverhältnisse des zerstreuten Lichtes gleichfalls mit der Theorie im Einklang stehen, darf er annehmen, dass die Goldtheilchen in diesen Gläsern, solange sie kleiner sind als $0.1\,\mu$, in der That Kugelgestalt haben [1]). Wenn er nun für ν und $\varkappa$ des Goldes nach den Beobachtungen Drude's (vgl. pag. 548) die Werthe für rothes bezw. gelbes Licht einsetzt, v aus dem Goldgehalt berechnet, ν_1 gleich dem Brechungsindex des Glases setzt, so erhält er in der That grössere Durchsichtigkeit der Gold-Rubingläser im Roth wie im Gelb. Aehnlich gute Resultate giebt die Anwendung seiner Theorie auf die colloidalen Lösungen Ehrenhaft's, und die Wood'schen und Beilby'schen [2]) Metallfilms.

344. Wir wollen in diesem Zusammenhang noch diejenigen Arbeiten [3]) angeben, die sich auf die Dispersion im Gebiete electrischer Wellen beziehen, auf die wir indessen im Rahmen dieses Buches nicht näher eingehen können.

III. Mechanische Modelle zur Dispersionstheorie.

345. Solche Modelle beruhen, in Anlehnung an bekannte Vorlesungsexperimente über Resonanz und erzwungene Schwingungen, im Allgemeinen auf der Verkoppelung zweier oder mehrerer Pendel. Schon Sellmeier [4]) hat eine sehr zweckmässige Form angegeben. Man hängt an der Kugel eines mit Holzstange versehenen Pendels ein zweites Fadenpendel auf. Dann hängt der Gleichgewichtsort des Fadenpendels stets vertical unter seinem Aufhängungs-

1) Es scheint demnach, dass unterhalb einer gewissen Theilchengrösse die Kräfte der Oberflächenspannung die krystallisirenden Kräfte überwiegen.

2) G. T. Beilby, The effects of heat and of solvents on thin films of metal. Proc. Roy. Soc. **72**. p. 226—235 (1904).

3) V. Bjerknes, Das Eindringen electrischer Wellen in die Metalle und die electromagnetische Lichttheorie. Wied. Ann. **48**. p. 592—605 (1893). — L. Graetz u. L. Fomm, Ueber normale und anomale Dispersion electrischer Wellen. Wied. Ann. **54**. p. 626—640 (1895). — P. Drude, Anomale electrische Dispersion von Flüssigkeiten. Wied. Ann. **58**. p. 1—20 (1896). — A. D. Cole, Ueber den Brechungsexponenten und das Reflexionsvermögen von Wasser und Alcohol für electrische Wellen. Wied. Ann. **57**. p. 290—311 (1896). — R. Millikan, Eine experimentelle Prüfung der Clausius Mossotti'schen Formel. Wied. Ann. **60**. p. 376—379 (1897). — P. Drude, Zur Theorie der anomalen electrischen Dispersion. Wied. Ann. **64**. p. 131—158 (1898). — K. F. Löwe, Experimental-Untersuchung über electrische Dispersion einiger organischer Ester, Säuren und von zehn Glassorten. Wied. Ann. **66**. p. 390—410, 582—596 (1898). — E. Marx, Zur Kenntniss der Dispersion im electrischen Spectrum. Wied. Ann. **66**. p. 411—434, 597—623 (1898).

4) W. Sellmeier, Pogg. Ann. **145**. p. 539 (1872).

ort. Man kann nun die Kugel des Holzpendels mit den Aethertheilchen, die des Fadenpendels mit den Körpertheilchen vergleichen. Wir brauchen in Zukunft zur Abkürzung den Ausdruck Aetherpendel und Körperpendel. Versetzt man das Aetherpendel in Schwingungen, so macht der Aufhängungspunkt des Körperpendels und damit sein Gleichgewichtsort diese Schwingungen mit. Wir haben also eine sehr gute Versinnbildlichung der Sellmeier'schen Theorie. Als zweckmässigste Ausführungsform schlägt Sellmeier vor, die Stange des Aetherpendels an ihrem oberen Ende fest mit einer horizontalen Stange zu verbinden. Diese soll an ihren beiden Enden auf Schneiden ruhen, und somit als Drehachse des Aetherpendels dienen. An dieser horizontalen Stange befestige man mehrere der Pendelstange des Aetherpendels parallele Arme (Holzarme), an denen man gleichzeitig Körperpendel von verschiedener Länge befestigen und somit gleichzeitig verschiedene Erscheinungen beobachten kann.

Die Holzarme richtet man zweckmässig so ein, dass sie sich beliebig verlängern lassen, um damit die Amplitude des Aufhängungspunktes der Körperpendel beliebig variiren zu können. Je grösser die Amplitude, um so schneller, aber auch um so unregelmässiger gehen die gegenseitigen Einwirkungen der Pendel vor sich.

Man hänge zunächst nur ein Körperpendel mit mässig schwerer Kugel und von grösserer Länge als das Aetherpendel auf. Dann beobachtet man Folgendes: die Schwingungen des Aetherpendels theilen sich nach und nach dem Körperpendel mit. Dieses schwingt in gleicher Schwingungsdauer, aber mit entgegengesetzter Amplitude mit. Zugleich wird die Schwingungsdauer des Aetherpendels verkleinert.

Dies entspricht vollkommen dem Verhalten der Brechung auf der violetten Seite des Absorptionsstreifens. Man muss dabei nur bedenken, dass den Aenderungen der Schwingungsdauer bei unserm Modell Aenderungen der Wellenlänge bei den Lichterscheinungen entsprechen. In der That haben die Körpertheilchen auf der violetten Seite des Absorptionsstreifens entgegengesetzte Phase, wie die erregenden Aetherschwingungen. Ferner wird der Brechungsindex verkleinert, d. h. die Wellenlänge wird vergrössert.

Umgekehrt ist es mit einem Körperpendel von geringerer Länge als das Aetherpendel. Die Phase der Schwingungen ist dann dieselbe, die Schwingungsdauer wird vergrössert. Dies entspricht dem Verhalten der Brechung auf der rothen Seite des Absorptionsstreifens.

Für ein Körperpendel von gleicher Länge wie das Aetherpendel bekommen wir diejenigen Erscheinungen, die Sellmeier als das Wesen der Absorption betrachtet. Die Schwingungen des Aetherpendels theilen sich wiederum dem Körperpendel mit, wobei die des letzteren gegen die des ersteren um eine viertel Periode verspätet sind. Die Amplitude des Körperpendels wächst immer mehr, während die des Aetherpendels Null wird. In diesem Moment ist die Energie der Aetherschwingungen ganz auf die Körpertheilchen über-

gegangen, eine Schwingungsreihe des Lichtes ist zu Ende. Das Aetherpendel beginnt nun mit allmählich grösser werdender Amplitude wiederum zu schwingen, die Amplitude des Körperpendels nimmt entsprechend ab. Dies stellt das während der Pause zwischen zwei Schwingungsreihen ausgestrahlte Fluorescenzlicht dar. Dabei sind die Schwingungen des Aetherpendels gegen die des Körperpendels nicht mehr voraus, sondern um eine viertel Periode zurück.

Die Verhältnisse in unmittelbarer Nähe des Absorptionsmaximums (Länge der Körperpendel sehr nahe gleich der des Aetherpendels) vermag der Apparat nur unvollkommen darzustellen, wegen der vielfachen Störungen durch Nebenerscheinungen.

Wählt man die Kugeln der Körperpendel von sehr geringer Masse, so kann man gleichzeitig verschiedene Körperpendel an den verschiedenen Holzarmen aufhängen. Man bekommt dann nicht, wie bei schwereren Kugeln, die Rückwirkung auf die Schwingungsdauer des Aetherpendels, kann aber dafür gleichzeitig die Verhältnisse der Phasen demonstriren.

Auf die Möglichkeit dieses Modells hat unabhängig von Sellmeier auch Strutt[1]) (Lord Rayleigh) nach Kenntnissnahme der ersten Arbeiten Sellmeier's hingewiesen. Everett[2]) hat dann später diesen Fall analytisch behandelt.

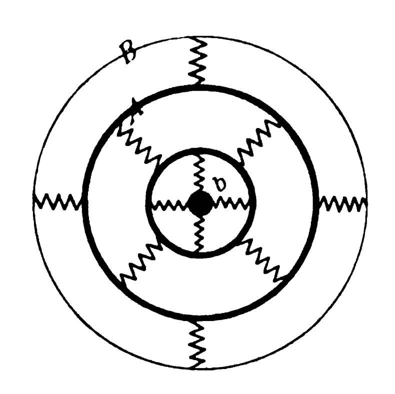


Fig. 79.
Modell eines Molecüls nach Lord Kelvin.

346. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man an durch Spiralfedern elastisch verbundenen Pendeln. Lord Kelvin[3]) kommt dadurch auf die Idee des folgenden Molecülmodells. Man denke sich einen kugelförmigen Hohlraum B im Aether. Dieser soll die masselose Begrenzung eines Systems von Masse-Hohlkugeln bilden, wie es in Fig. 79 abgebildet ist. Die äusserste dieser Hohlkugeln A ist durch Spiralfedern mit der masselosen Begrenzung des Hohlraums verbunden (die Schwierigkeit, sich dies vorzustellen, illustrirt sehr gut die Schwierigkeit der Vorstellung einer Wechselwirkungskraft zwischen Aether und Materie). Alle übrigen, in einander geschachtelten Hohlkugeln sind genau ebenso durch Spiralfedern mit einander verbunden. Die Vertheilung dieser Federn soll „isotropisch" sein, d. h. so, dass jede der Hohlkugeln, wenn man sie aus ihrer Gleichgewichtslage nach einer beliebigen Richtung verschiebt, durch eine der Verschiebung proportionale Kraft in die

1) J. W. Strutt, On the reflection and refraction of light by intensely opaque matter. Phil. Mag. (4) **43**. p. 322 (1872).

2) J. D. Everett, On dynamical illustrations of certain optical phenomena. Phil. Mag. (5) **46**. p. 227—243 (1898).

3) Lord Kelvin, Baltimore Lectures. p. 104. London (1904).

Gleichgewichtslage zurückgezogen wird. Im Innern befindet sich ein massiver Kern b. Es ist klar, dass dies System so viele Eigenschwingungsdauern hat, als Hohlkugeln plus Kern darin enthalten sind. Stellt man sich nun die Molecüle eines Körpers als solche Hohlkugelsysteme vor, jedes befestigt innerhalb eines Hohlraums des Aethers, so hat man ein Modell der Sellmeier'schen Theorie, nur mit dem Unterschied, dass nicht so viele verschiedene Molecülsorten vorhanden sind, wie Absorptionsstreifen, sondern dass jedes Molecül eine bestimmte Anzahl von Eigenschwingungsperioden hat, denen je ein Absorptionsstreifen des Körpers entspricht (vgl. Anmerkung auf pag. 309). Die Bewegungsgleichungen für das Modell sind von ähnlicher Form wie die Sellmeier'schen.[1] Den Fall zweier elastisch verbundener Pendel hat ebenfalls Everett[2]) analytisch behandelt.

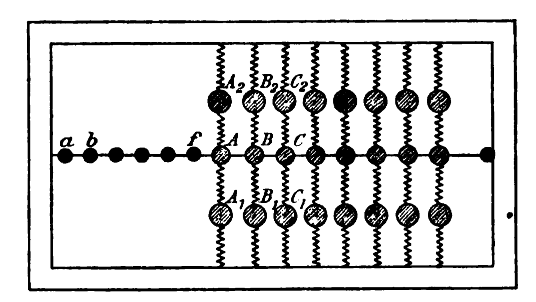


Fig. 80.

347. Glazebrook[3]) beschreibt folgendes mechanische Analogon (Fig. 80). Die Kugeln A, B, C etc. von der Masse m, und die kleineren Kugeln a, b, c etc. von der Masse m_0 sind an einem gespannten Faden in Abständen a befestigt. Die Spannung des Fadens sei S. Jedes Theilchen A etc. ist durch zwei Spiralfedern mit Theilchen A_1, A_2 etc. von der Masse M verbunden. Die letzteren Theilchen sind durch Spiralfedern wiederum an dem Rahmen befestigt.

Wenn die Fadenverbindung von A nach f und B durchschnitten ist, und die Kugeln A_1 und A_2 festgehalten werden, so sei die Eigenschwingungsdauer von A mit t_0 bezeichnet. Die Eigenschwingungsdauer einer Kugel A_1 nur unter der Einwirkung der Verbindungsfeder mit dem Rahmen sei T_0. Denken wir uns nun eine Welle von der Periode T und mit der Geschwindigkeit V_0 den Faden von links her entlang laufend. Sobald sie das Theilchen A erreicht, wird die Geschwindigkeit V, und es lässt sich zeigen, dass

$$\frac{V_0^2}{V^2} = \frac{m}{m_0}\left\{1 - \frac{T^2}{t_0^2} + \frac{m}{M}\frac{T^4}{t_0^4}\frac{T_0^2}{T^2-T_0^2}\right\} = \frac{m}{m_0}\left\{1 + \frac{m}{M}\frac{T_0^1}{t_0^4} - \frac{T^2}{t_0^2}\left(1 - \frac{m}{M}\frac{T_0^2}{t_0^2}\right) + \frac{m}{M}\frac{T_0^4}{t_0^4}\frac{T_0^2}{T^2-T_0^2}\right\} = a - e\lambda^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2-\lambda_m^2} \quad \text{(Formel XIII auf p. 468),}$$

ist, wo die Wellenlängen λ und λ_m den Perioden T und T_0 entsprechen.

1) D. A. Goldhammer knüpft daran eine „Theorie der Brechung und Dispersion des Lichtes in Krystallen (J. russ. chem. Ges. (7) **18.** p. 239—268 (1886). Beiblätter **11.** p. 343—345 (1887), indem er nicht eine „isotropische“ Anordnung der Spiralfedern annimmt, sondern eine solche, bei der es nur drei auf einander senkrechte Richtungen im Molecül gebe, in denen eine Verschiebung eine gleichgerichtete elastische Kraft hervorruft.

2) Siehe S. 586 Anm. 2.

3) R. T. Glazebrook, On a mechanical analogue of anomalous dispersion. Rep. Brit. Ass. **63.** p. 688—689 (1893).

Das Modell vermag somit die Erscheinungen anomaler Dispersion darzustellen.

348. Ketteler[1]) geht in seiner Dispersionstheorie aus von der Bessel'schen Pendelgleichung, und schlägt im Anschluss daran folgendes Modell vor. Eine beiderseits offene Röhre, mehrere Meter lang und von mehreren Quadratdecimetern Querschnitt enthalte Luft, und diese könne vom einen Ende her mittelst eines durch Schwungrad und Kurbel bewegten Kolbens in annähernd genaue Sinusschwingungen versetzt werden. Am oberen Theil der Röhre sind Schlitze, welche die Aufhängedrähte von Pendeln hindurchlassen. Die Pendel schwingen um eine zur Längsrichtung der Röhre senkrechte Drehachse, die in einiger Höhe über der Röhre angebracht ist. Die Pendelkörper sind dünne, den Querschnitt der Röhre vollständig ausfüllende Platten. Der Abstand zwischen zwei solchen Platten betrage wenige Centimeter, die ganze Röhre sei von ihnen erfüllt.

„Wird der Kolben in Oscillation versetzt, so pflanzen sich theils durch die Pendelmaterie, theils durch die dazwischen liegende Luft Systeme von Wellen fort, welche allmählich nach einem kurzen veränderlichen Zustand den Inhalt der Röhre in einen stationären Zustand erzwungener Schwingungen versetzen. Luft und Pendel schwingen dabei mit gleicher Periode, aber im Allgemeinen ungleicher Amplitude, und die Geschwindigkeit, mit welcher die erzwungenen Wellen sich ausbreiten, wird abhängig von der Schwingungsdauer. Die Masse der Luft ist dabei sozusagen von der Masse der Pendel belastet, und zur elastischen Kraft der Luft addirt sich zum Theil die Druckkraft der verschobenen Pendel, während die Reibungskräfte dämpfend auf die Schwingungen einwirken". Noch grösseren Anschluss an die wirklichen Verhältnisse würde man erreichen, wenn man die Pendelkörper gitterartig durchlöcherte, so dass die Luft frei hindurchzufliessen vermag, wie der Aether durch die Zwischenräume zwischen den Molecülen. Allerdings werden dann zugleich bei der practischen Ausführung Complicationen eintreten. Die analytische Behandlung ergiebt zwei zusammengehörige Differentialgleichungen von derselben Form wie die Ketteler'schen Hauptgleichungen.

349. Ein sehr vollkommenes, zu quantitativen Messungen brauchbares Modell hat Vincent[2]) construirt und damit ein einfacheres von J. J. Thomson construirtes erheblich verbessert. Wir wollen nur das Vincent'sche beschreiben (Fig. 81, 82).

Eine zwei Meter lange Spiralfeder aus feinem Messingdraht trägt in gleichen Abständen von fünf Windungen eingelöthete Bleikugeln (Durchmesser ca. 0.75 cm., Gewicht $\mu = 13.8$ gr.) Jede Kugel trägt oben und unten einen

---

1) E Ketteler. Ist es möglich, die Erscheinungen der Dispersion des Lichtes künstlich nachzubilden? Theorie der gegenseitigen Beeinflussung von Pendel und Luft. Wied. Ann. **53**. p. 823—831 (1894).

2) J. H. Vincent, On the construction of an mechanical model to illustrate Helmholtz's theory of dispersion. Phil. Mag. (5) **46**. p. 557—563 (1898).

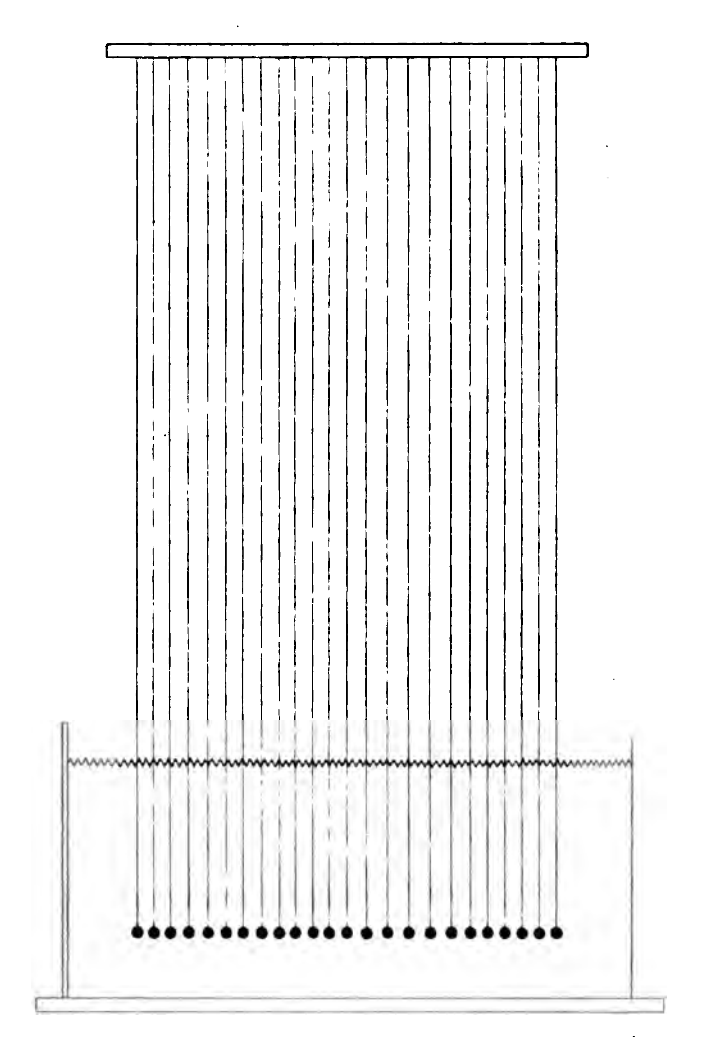


Fig. 81.

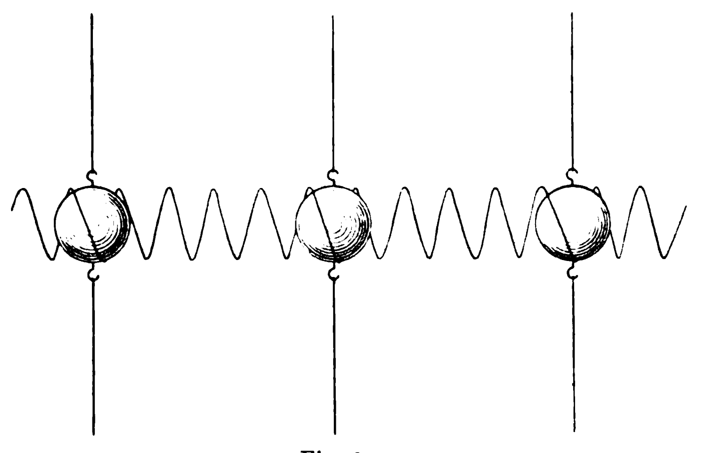


Fig. 82.

Haken. An den oberen Haken sind 271 cm lange Fäden befestigt, mittelst deren die Spiralfeder in wagerechter Lage erhalten wird. Die oberen Enden dieser Fäden sind an der Zimmerdecke befestigt. Auch das eine Ende der Spiralfeder ist an einem Rahmen befestigt.

An dem unteren Haken tragen die Kugeln mittelst 56.5 cm. langer Fäden Gewichte von etwa doppelter Grösse m wie die Bleikugeln. Die Eigen-Schwingungszahl dieser unteren Pendel ist $n_m = 0.66$ per sec.

Wenn man das freie Ende der Spiralfeder durch ein Metronom oder durch ein Pendel in horizontale Schwingungen versetzt, so bilden sich sehr bald stehende Wellen aus. Man misst deren Länge und Periode und bekommt daraus in bekannter Weise die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c der Wellen längs der Spiralfeder.

Wir betrachten nun die mit Bleikugeln beschwerte Spiralfeder als Modell des freien Aethers, mit der Dichte μ, dargestellt durch das Gewicht μ einer Bleikugel. Die unteren Pendel stellen die vom Aether in Schwingungen versetzten Körpertheilchen dar, von der Dichte m gleich dem Gewicht m einer unteren Kugel, und der Eigenschwingungszahl n_m. Es zeigt sich nun, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen ganz dem Gesetze der Sellmeier'schen Formel

$$\nu^2 = 1 + \frac{\frac{m}{\mu}\tau^2}{\tau^2 - \tau_m^2}$$

gehorcht. Wir bringen diese durch Einführung der Schwingungszahl n und der Eigenschwingungszahl der ponderablen Molecüle n_m auf die Form

$$\nu^2 = \frac{n^2 - \left(1 + \frac{m}{\mu}\right) n_m^2}{n^2 - n_m^2} = \frac{n^2 - \frac{m+\mu}{\mu} n_m^2}{n^2 - n_m^2}.$$

Analog der Discussion in § 141 zeigt die Formel, dass der Brechungsindex von dem Werthe $+\sqrt{\frac{m+\mu}{\mu}}$ bis auf unendlich wächst (d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf Null abnimmt), wenn n von Null (unendlich lange Wellen) bis auf n_m wächst. Für das Gebiet zwischen n_m und $\frac{m+\mu}{\mu} n_m$ ist ν und damit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit imaginär. Dies ist das Gebiet starker Absorption, wo nach Lord Kelvin's Ansicht Totalreflexion stattfindet, d. h. also überhaupt keine Wellen in dem Medium fortgepflanzt werden (vgl. § 141 Anm.). Für $n = \frac{m+\mu}{\mu} n_m$ ist $\nu = 0$, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unendlich. Wenn n nun weiter wächst, so nähert sich ν schnell dem Werth 1, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wird unabhängig von der Wellenlänge.

Alle diese Erscheinungen stellt der Apparat in der That dar. Mit wachsender Schwingungszahl des Metronoms nehmen Wellenlänge und Geschwindigkeit ab. Die unteren Pendel schwingen dabei in derselben Phase wie die Bleikugeln. Für $n = n_m$ gerathen die unteren Pendel in besonders heftige Schwingungen. Wenn n nun nur ein wenig weiter wächst, wird die Bewegung überhaupt nicht mehr fortgepflanzt. Diese Erscheinung ist am auffallendsten, wenn n sich dem Werth $\frac{m+\mu}{\mu} n_m$ nähert. Dann wird nur das am Metronom befestigte Ende der Spiralfeder ein wenig gebogen. Wenn n grösser als $\frac{m+\mu}{\mu} n_m$ wird, kann man wieder die Ausbildung stehender Wellen beobachten. In der That nehmen nun wieder mit wachsendem n Geschwindigkeit und Wellenlängen ab. Bleikugeln und untere Pendel bewegen sich mit entgegengesetzter Phase. Bei grossem n werden die Pendel überhaupt nicht mehr mitbewegt, und die Geschwindigkeit wird unabhängig von n.

Berechnet man die Curve aus den oben mitgeteilten Constanten des Apparates, so zeigt sich ausgezeichnete Uebereinstimmung mit den beobachteten Werthen, bis auf die Werthe bei kleinem n, wo die als Pendel zu betrachtenden Bleikugeln einen störenden Einfluss ausüben. In der Fig. 83 sind die beobachteten Werthe durch die ausgezogene Linie, die berechneten

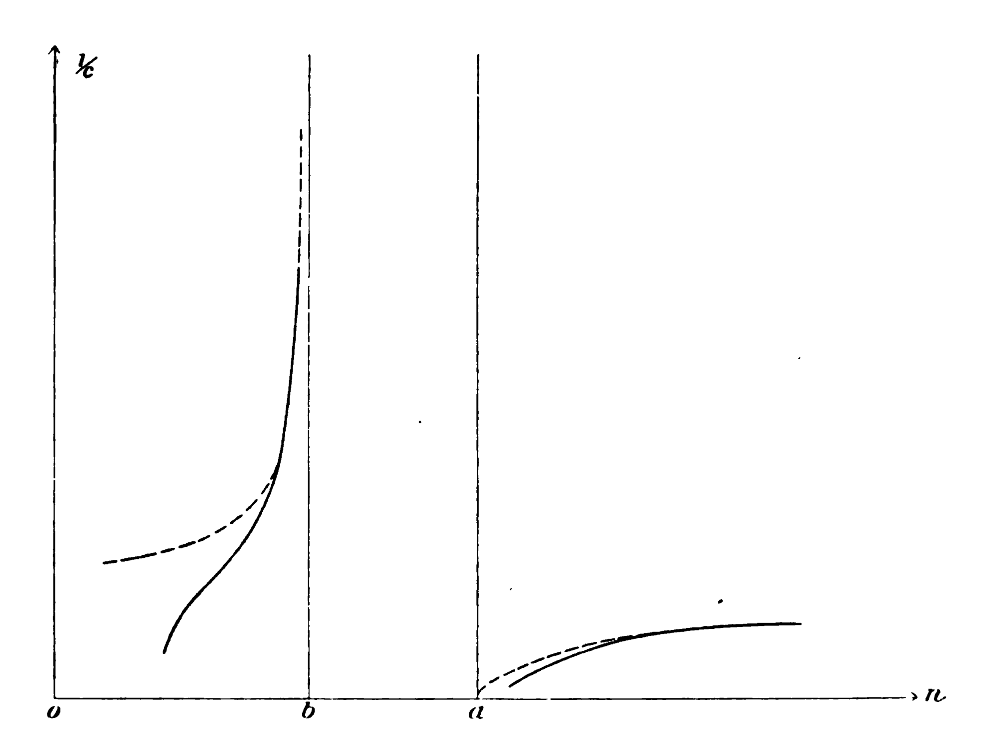


Fig. 83.

durch die gestrichelte Linie dargestellt (vgl. Fig. 12). Der Apparat ist eine sehr geschickte Weiterbildung des Sellmeier'schen.

IV. Sonnenphänomene und anomale Dispersion.

350. Eine interessante Anwendung der Gesetze der anomalen Dispersion hat Julius [1] gegeben. Er zeigt, dass sich einige Sonnenphänomene als Folgen solcher Dispersion betrachten lassen.

---

1) W. H. Julius, Solar phenomena, considered in connection with anomalous dispersion of light. Verh. k. Ak. van Wet. Amsterdam. 21. April 1900. p. 575—584. Astrophys. Journ. **12**. p. 185—200 (1900). Phys. Zs. **2**. p. 348—353 (1900). Versl. k. Ak. de Wet. 1899/1900. p. 510—523. Arch. Néerl. (2) **4**. p. 155—170 (1901). On the origin of double lines in the spectrum of the chromosphere, due to anomalous dispersion of the light from the photosphere. Proc. Amsterdam. **4**. p. 195—203 (1901). Phys. Zs. **3**. p. 154—158. Astrophys. J. **15**. p. 28—37 (1902). Arch. Néerl. (2) **7**. p. 88—98 (1902). Nat. Rdsch. **17**. p. 263—254 (1902). Note on the anomalous dispersion of sodium vapour. Proc. Roy. Soc. **69**. p. 479—480 (1902). Chem. News **85**. p. 153 (1902). Peculiarities and changes of Fraunhofer lines interpreted as consequences of anomalous dispersion of sunlight in the corona. Proc. Amsterdam **5**. p. 589—602 (1903). Astrophys. J. **18**. p. 50—64 (1903). Arch. Néerl. (2) **8**. p. 374—389 (1903). Versl. k. Ak. de Wet (1903). p. 650—663. Eine Hypothese über die Natur der Sonnenprotuberanzen. Phys. Zs. **4**. p. 85—90 (1902). Réponse à quelques objections contre l'application de la dispersion anomale à l'explication de la chromosphère. Arch. Néer. (2) **8**. p. 218—225 (1903). Astr. Nachr. **160**. p. 139—146 (1902). Phys. Zs. **4**. p. 132—136 (1902). Over maxima en minima van lichtsterke, die binnen der verbreedingen van spectraallijnen sometijds zichtbar zijn. Versl. k. Ak. de Wet (1903). p. 767—771 (1903). Arch. Néerl. (2) **8**. p. 390—394 (1903). Proc. Roy. Soc. Amsterdam 1903. p. 662—666. Spectroheliographic results explained by anomalous dispersion. Proc. Amsterdam **7**. p. 140—147 (1904). Arch. Néerl. (2) **10**. p. 97 (1905). Astrophys. J. **21**. p. 278—285 (1904). Nat. Rdsch. **20**. p. 221—222 (1905). Dispersion bands in absorption spectra. Proc. Amsterdam **7**. p. 134—140 (1904). Versl. k. Ak. de Wet. **13**. p. 26—32 (1904). Arch. Néerl. (2) **10**. p. 90 (1905). Het ongelijkmatige Stralingsveld. S. A. Werken van het Genootschap ter bevordering van Natuur — Genees — en Heelkunde te Amsterdam (1904). p. 116—129. Phys. Zs. **6**. p. 238—248 (1905). Een hypothese over den oorsprong der zonneprotuberanties. Versl. k. Ak. de Wet (1902) p. 126—135. Phys. Zs. **4**. p. 85—90 (1902). Arch. néerl. (2) **7**. p. 473—483 (1902). Die Periodicität der Sonnenphänomene und die correspondirende in den Veränderungen der meteorologischen und erdmagnetischen Elemente, erklärt durch die Dispersion des Lichtes. Versl. k. Ak. de Wet (1903). p. 300—335. Dispersion bands in absorption spectra. Proc. k. Ak. v. Wet. Amsterdam (1904). p. 134—146. Astrophys. J. **21**. p. 271—277 (1905). Dispersion bands in the spectra of δ Orionis and Nova Persei. Proc. k. Acad. v. Wet. Amsterdam (1904). p. 323—328. Astrophys. J. **21**. p. 286—291 (1905). Sonnentheorieen und anomale Dispersion. Rev. gen. d. sc. **15**. p. 480—495 (1904). Dispersionsbanden in den Spectren von δ Orionis und Nova Persei. Versl. k. Ak. de Wet. (1904) p. 359—363. Astrophys. J. **21**. p. 286—291 (1905). Arch. Néerl. (2) **10**. p. 106 (1905). Willekeurige lichtverdeeling in dispersiebanden. Gevolgtrekkingen op spectroscopisch en astrophysisch gebied. Versl. k. Ak. de Wet. (1906). p. 317—333. Le rayon vert. Extrait des Archives Néerl. Harlem (1904). Vergl. ferner: H. Ebert, Die anomale Dispersion glühender Metalldämpfe und ihr Einfluss auf die Phänomene der Sonnenoberfläche. Astr. Nachr. **155**. p. 177—182 (1901). — R. W. Wood, On the production of a bright-line spectrum by anomalous dispersion and its application to the „Flash-Spectrum". Proc. Phys. Soc. London **17**. p. 687—691 (1901). Phys. Zs. **2**. p. 534—535 (1901). Phil. Mag. (6) **5**. p. 551—555 (1901). Astrophys. J. **13**. p. 63—67 (1901). — A. Schmidt, Ueber die Doppellinien im Spectrum der Chromosphäre. Phys. Zs. **3**. p. 259—261 (1902). — J. J. A. Müller, De verdubbeling de lijnen, in het spectrum van de chromospheer en in het flitsspectrum. Natuurk. Tijdsschrift voor Néederl. Indië. **61**. p. 309—320 (1902). — A. Schmidt,

In § 321 haben wir gesehen, dass Natriumdampf in der Umgebung seiner Absorptionslinien sehr stark anomal dispergirt. Und zwar werden diejenigen Wellenlängen D', die den Absorptionslinien D am nächsten liegen, deren Farbe also von der Farbe dieser Linien kaum zu unterscheiden ist, am stärksten aus ihrer Richtung abgelenkt. Bei dem Experiment, das uns diese Verhältnisse zeigte, durchsetzte das Licht einer intensiven Bogenlampe zuerst ein Natriumdampfprisma, und fiel dann auf den Spalt des Spectroscops. Nun wollen wir annehmen, die Ablenkung des D'-Lichtes sei so stark, dass der Strahl überhaupt nicht auf den Spalt des Spectroscopes gelangt, sondern an ihm vorbei gebrochen wird, während die (weniger stark abgelenkten) Strahlen des gesammten übrigen Spectrums sehr wohl in das Spectroscop hinein gelangen können. Dann werden wir im Spectrum die beiden Absorptions-D-Linien sehr stark verbreitert sehen. Diese Verbreiterung ist aber keine Folge von veränderter Absorption, sondern davon, dass das den D-Linien benachbarte D'-Licht in Folge der anomalen Brechungsverhältnisse nicht in das Spectroscop hineingelangt ist.

Der Dampf braucht nun nicht nothwendiger Weise die Form eines Prismas zu haben. Auch eine Dampfschicht kann wie ein Prisma wirken, wenn ihre Dichte ungleichmässig ist.

Ferner können wir noch eine Folgerung ziehen. Wir wollen annehmen, dass der Dampf nicht oder nur sehr schwach selbstleuchtend sei. Wir wollen dann das Spectroscop in eine solche Lage bringen, dass nunmehr das D'-Licht durch den Spalt zu dringen vermag, während umgekehrt das Licht des ganzen übrigen Spectrums nicht hinein gelangt. Es sind zwei solche Lagen möglich. In der einen bekommen wir das auf der rothen Seite der D-Linien liegende D'-Licht mit dem Brechungsindex > 1, in der anderen das mit dem $\nu < 1$. Im Spectroscop werden wir dann zwei intensive gelbe Linien erblicken, die den D-Linien täuschend ähnlich sind, die aber nicht dem Dampfe selber entspringen, sondern aus der Lichtquelle stammen.

351. Diese Betrachtungen wollen wir auf die Sonne anwenden. Sei (Fig. 84) der Bogen ZZ' ein Teil des Sonnenrandes; in O befinde sich der Beobachter. Ein dem Punkte A entspringender Lichtstrahl gelangt dann auf dem Wege AO nach O. Dieser Weg ist gekrümmt, da wir die Dichtigkeit der Sonnenatmosphäre als mit der Höhe abnehmend betrachten. Ein von B ausgehender Strahl gelangt in derselben Weise nach O'.

Lichtbrechung und Farbenzerstreuung in der Chromosphäre. Phys. Zs. **4**. p. 282—285 (1903). Die Lichtbrechung der Chromosphäre. Berechnung in zweiter Annäherung. Phys. Zs. **4**. p. 341—343 (1902). — H. Ebert, Die anomale Dispersion und die Sonnenphänomene. Astr. Nachr. **162**. p. 193—196 (1903). Phys. Zs. **4**. p. 473—476 (1903). Boltzmann-Festschr. p. 448—454 (1904). — J. Wilsing, Die Bedeutung der anomalen Dispersion des Lichts für die Theorie der Sonnenchromosphäre und der Protuberanzen. Astr. Nachr. **156**. p. 225—230 (1901). — E. Pringsheim, Ueber Brechung und Dispersion des Lichtes auf der Sonne. Arch. der Math. u. Phys. (3) **4**. p. 316—330 (1903). — E. Przybyllok, Die Julius'sche Sonnentheorie in ihrer neueren Entwickelung. Phys. Zs. **6**. p. 634—698 (1905).

Nun möge sich über A Natriumdampf, entweder in Prismenform oder in ungleichmässiger Dichte befinden. Der Dampf soll nicht, oder nur schwach selbstleuchtend sein. Dann kann dieser Dampf dieselbe Rolle spielen, wie in unserem Experiment. Er kann D'-Licht, welches von B herstammt, so stark anomal brechen, dass es auf der gestrichelten Linie nach O gelangt, statt nach O'. Man wird dann von O aus in einiger Höhe über A, etwa in h, Licht sehen können, das dem Natriumlicht täuschend ähnlich ist, und dort stark leuchtenden Natriumdampf vermuthen, während der Dampf in Wirklichkeit nicht leuchtet. Nur eine genaue Messung der Wellenlänge des Lichtes wird zeigen, dass hier eine Täuschung vorliegt. Je nach den besonderen Verhältnissen ist dieses Licht solches von der rothen oder von der blauen Nachbarschaft der D-Linien. Ist der Dampf von geringer Dichte (wie wir dies in beträchtlicher Höhe über A vermuthen dürfen), so ist das Licht sehr nahe gleich dem D-Licht, da

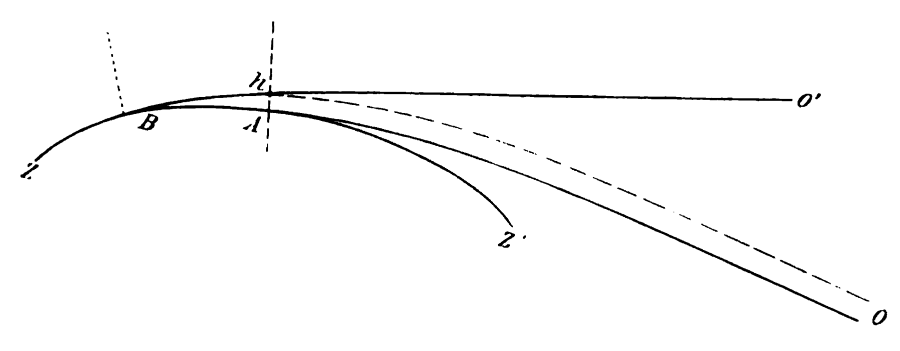


Fig. 84.

ja nur diese Strahlen sehr stark gebrochen werden. Ist der Dampf aber sehr dicht, wie etwa am Rande der Sonnenscheibe, so ist auch die Brechung der weiter entfernten Strahlenpartien gross genug, um sie nach O gelangen zu lassen. Die Chromosphärenlinien müssten also sehr breit auf dem Sonnenrande aufsitzen, und in radialer Entfernung pfeilförmig zulaufen, was thatsächlich der Fall ist.

Nehmen wir nun an, dass andere Gase mit characteristischen Absorptionslinien ähnliche, wenngleich verschieden starke Anomalieen zeigen — und das dürfen wir mit Sicherheit thun —, so braucht man das Leuchten der Chromosphäre nicht nur durch selbstleuchtende Dämpfe zu erklären, sondern kann daselbst (theilweise oder vielleicht auch ausschliesslich) schwach oder nichtleuchtende Dämpfe annehmen.

352. Viele merkwürdige Erscheinungen lassen sich auf diese Weise ungezwungen deuten. Die Verdickungen, abgelösten Theile, Büschel etc. der Chromosphärenlinien wären, statt aus dem Doppler'schen Princip, aus sehr verschiedener Dichtigkeit der Dämpfe in verschiedener Höhe über dem Sonnenrande, zu erklären. Ferner werden (bei radialer Lage des Spaltes) diejenigen Linien desselben Elementes am längsten erscheinen, für welche

die anomale Dispersion besonders stark ist. Umgekehrt werden diejenigen Stoffe, deren anomale Dispersion gering ist, nur in unmittelbarer Nähe des Sonnenrandes, wo ihre Dichte gross genug ist, zu der Erscheinung Anlass geben, und das wäre dann die Erklärung für das sogenannte „flash“ Spectrum, das nur am Ende oder Anfang der Totalität einer Sonnenfinsterniss beobachtet wird.

Endlich ergiebt sich eine neue Erklärung der Sonnenflecken. Im Spectrum dieser Flecken zeigen sich die Fraunhofer'schen Linien stark verbreitert. Wir nehmen nun an, dass diese Flecken hervorgerufen werden durch Gasmassen von solcher Dichtigkeitsvertheilung, dass sie nur Strahlen von den weniger leuchtenden, äusseren Hüllen des Sonnenkörpers nach dem Beobachter zu brechen, und in Folge dessen dunkler erscheinen als ihre Umgebung, die das Licht des Sonnenkernes selbst dem Beobachter zusendet. Ferner könnte man annehmen, dass diejenigen Strahlen, deren ν abnorm gross oder klein ist, in höherem Maasse nach allen Richtungen hin zerstreut werden als die normal gebrochenen. Das würde dann die Verbreiterung der Linien erklären, — ganz in Analogie zu unserem Experiment in § 350.

Eine genauere Beobachtung, bezüglich deren wir auf das Original verweisen, zeigt ferner, dass die Chromosphärenlinien, mit Prismencamera photographirt, doppelt erscheinen müssen. Bei dieser Camera wird bekanntlich der sichelförmige Sonnenrand kurz vor oder nach der Totalität als Spalt benutzt. Auf älteren Photographieen fand Julius verschiedene Anzeichen einer solchen Erscheinung. Der niederländischen Expedition nach Sumatra 1901 gelang es dann, Platten zu erhalten, auf denen sämmtliche Linien doppelt waren — ein Beweis für die Brauchbarkeit der Julius'schen Annahme.[1])

Eine sorgfältige Untersuchung über die Natur der Sonnenprotuberanzen können wir hier nur erwähnen.

353. Schliesslich sei bemerkt, dass es Wood mittelst einer sehr hübsch erdachten Versuchsanordnung gelungen ist, die in § 350 beschriebene Erscheinung darzustellen. Er lässt eine durch Natrium gefärbte Bunsenflamme gegen die Unterseite eines kalten Metallstücks schlagen. Es bildet sich dann nahe dem Metall eine (abgekühlte) Schicht nichtleuchtenden Natriumdampfes, in der die Dichte mit der Entfernung vom Metall zunimmt, und mittelst deren das Experiment ausgeführt werden kann.

---

1) Indessen soll nicht verschwiegen werden, dass auf den besten Photographieen des Flash-Spectrums anderer Beobachter keine Spur von Verdoppelung der Linien zu sehen ist, und dass daher von den meisten Astronomen die Photographie der niederländischen Expedition als eine verunglückte Photographie betrachtet wird. — Nach persönlicher Mittheilung hält auch Julius selbst diese Photographie nicht mehr für beweiskräftig.

KAPITEL V.

PHOSPHORESCENZ.

KAPITEL V.

PHOSPHORESCENZ.

Einleitung.

354. Der Begriff der Phosphorescenz ist nur schwer zu definiren, und eine exacte Grenze zwischen Phosphorescenz und anderen Arten der Luminescenz lässt sich nicht ziehen. So findet sich der Name gelegentlich für jede beliebige Art des Leuchtens angewandt; andererseits werden für zweifellose Phosphorescenzphänomene oft genug andere Bezeichnungen benutzt, namentlich sehr oft Fluorescenz. Ich will unter Phosphorescenz die Erscheinung verstehen, dass ein Körper, irgendwie erregt, Licht aussendet, welches nach Aufhören der Erregung noch eine endliche Zeit anhält. Das Licht soll dabei spectral zerlegt irgendwelche Wellenlängen in grösserer Intensität aussenden, als ein schwarzer Körper derselben Temperatur, und es soll keine sichtbare chemische Aenderung des Körpers stattfinden.

355. Durch die Bedingung, dass das Licht nach Aufhören der Erregung noch eine endliche Zeit andauern soll, wird eine Trennung von der Fluorescenz versucht. Diese ist am schwierigsten zu erreichen, die Erscheinungen gehen in der That so in einander über, dass sie sich nach meiner Meinung nur gewaltsam trennen lassen. Dem entspricht auch die Dehnbarkeit des Begriffes „endliche Zeit“. Mit einem gewöhnlichen Phosphoroscop wird man das Nachleuchten bis etwa 0.001 Secunde wahrnehmen können. Leuchtet dann der Körper nicht mehr, so würde man ihn als fluorescirend betrachten können, oder man wird ein schneller laufendes Phosphoroscop nehmen, und ihn vielleicht nach 0.0001 Secunde noch leuchten sehen.

Danach wäre der Unterschied zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz durch die Leistungsfähigkeit des gerade zur Verfügung stehenden Apparates gegeben, eine rein äusserliche Trennung ohne Bedeutung. Eine tiefer gehende Trennung könnte man vielleicht so versuchen: Fluorescenz wird nur durch Licht-, Kathoden-, Röntgen-, Radium-Strahlen hervorgerufen, Phosphorescenz auch durch Erwärmung und durch mechanische Erregung, wie Reiben, Schlag, Spalten u. s. w. Wenn nun ein Körper z. B. durch Erwärmung Licht giebt, und zwar dasselbe Licht, welches er bei Erregung durch ultraviolette Strahlen zeigt, so könnte man dies als einen Beweis von Phosphorescenz betrachten, auch wenn der Körper im zweiten Fall selbst im schnellsten Phosphoroscop kein Nachleuchten zeigte. Ich würde eine solche Entscheidung für berechtigt halten; allein dies Mittel reicht nicht in allen Fällen aus, nicht alle sicher phosphorescirenden Körper zeigen auch Thermophosphorescenz.

Bei keiner Flüssigkeit hat man Phosphorescenz gefunden.[1]) Man könnte daher den Aggregatzustand als maassgebend betrachten, bei Flüssigkeiten von Fluorescenz, bei festen Körpern von Phosphorescenz sprechen. Wenn ersteres auch dem heutigen Sprachgebrauch entspricht, so wäre das zweite doch bedenklich: wenn man mit dem schnellsten Phosphoroscop kein Nachleuchten erhält, auch durch Reiben und Erwärmen nichts erreichen kann, so wäre die Bezeichnung Phosphorescenz, nur weil es sich um einen festen Körper handelt, wohl unberechtigt. Zieht man vollends den gasförmigen Aggregatzustand mit in die Betrachtung, so sollte man alle dazu gehörigen Phänomene als Fluorescenz bezeichnen, auf Grund der Annahme, dass bei Flüssigkeiten, daher noch mehr bei Gasen, darum keine Phosphorescenz bestehen kann, weil die bei der Erregung aufgetretenen Aenderungen wegen der leichten Beweglichkeit der Theilchen momentan verschwinden. Aber gerade bei Gasen sind Erscheinungen des Nachleuchtens beobachtet, die man als Phosphorescenz bezeichnen müsste, wenn nicht langsam ablaufende chemische Processe als Grund des Lichtes nachgewiesen werden können.

Noch schwieriger wird die Trennung von Fluorescenz und Phosphorescenz, wenn man an die Thatsachen denkt, welche eine Ueberführung der einen Erscheinung in die andere zeigen. So hat E. Wiedemann gefunden, dass man fluorescirende Lösungen in phosphorescirende umwandeln kann, indem man sie mit Gelatine fest macht. Ebenso hat sich gezeigt, dass viele Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur nur fluoresciren, bei tiefer Temperatur Phosphore werden, und dass umgekehrt bei Phosphoren mit steigender Temperatur das Nachleuchten immer kürzer wird, bis sie schliesslich nur fluoresciren.

Nach all diesen Thatsachen könnte es scheinen, als sei eine Trennung der beiden Erscheinungsklassen überhaupt falsch. Dem aber widersprechen doch andere Ueberlegungen. Zunächst giebt es Fälle, in denen Körper anderes Fluorescenz- als Phosphorescenzlicht aussenden. Das allein wäre freilich nicht entscheidend, denn es könnte darauf beruhen, dass ein Körper einzelne Partien des Spectrums, einzelne Banden langsam abklingend emittirt, andere sehr schnell abklingend; letztere würden bei der Phosphorescenz fehlen.

Viel wichtiger ist daher ein anderer Unterschied. Die Untersuchung der fluorescirenden Körper hat gezeigt, dass ihre Fähigkeit zu leuchten auf der Anwesenheit bestimmter Atomgruppen beruht, welche man fluorophore Gruppen genannt hat. Wenn wir auch noch weit davon entfernt sind, diese fluorophoren Gruppen zu kennen, ihren Einfluss zu verstehen, wenn auch die aufgestellten Regeln überall Ausnahmen zeigen, so bekommt man doch bei Durchsicht der einschlägigen Litteratur durchaus den Eindruck, dass ein bestimmter Molecularbau nothwendig ist, dass er die Farbe des Fluorescenzlichtes gesetzmässig bedinge. Von einer solchen Bedingung ist bei phospho-

1) Nur eine gegentheilige Angabe habe ich gefunden: Dewar sagt, flüssiger Sauerstoff zeige zwar schwache, aber deutliche Phosphorescenz. Proc. Roy. Soc. 55. p. 340 (1894).

rescirenden Körpern keine Rede, viel eher scheint bei ihnen eine Mischung zweier Substanzen nothwendig zu sein.

Das würde nun einen entschiedenen Unterschied gegen die Erscheinungen der Phosphorescenz abgeben. Wenn wir auch auf beiden Gebieten mit unseren Kenntnissen noch nicht so weit sind, um die Unterschiede in den Bedingungen der Luminescenz zu präcisiren, so scheint es doch zweckmässiger, beide Gebiete getrennt zu halten. Selbst wenn man den eben genannten Unterschied nicht gelten lassen wollte, wenn man z. B. darauf hinwiese, dass bei der Triboluminescenz sich schon Spuren eines Einflusses der Structur entdecken lassen, so würden jedenfalls practische Gründe für eine Trennung sprechen. Es sind eben vielfach andere Dinge zu besprechen, bei der Fluorescenz der chemische Bau der Körper, bei der Phosphorescenz feste Lösungen und dergleichen.

Aus diesem Grunde ist auch hier die Trennung durchgeführt, wenn auch nur durch eine so unbestimmte und leicht verschiebbare Mauer, wie die Bedingung der endlichen Dauer des Nachleuchtens.

356. Eine zweite Abgrenzung ist durch die Bedingung gegeben, dass irgend eine Wellenlänge intensiver emittirt werden soll, als von einem schwarzen Körper gleicher Temperatur. Damit soll das Phosphorescenzlicht von dem durch hohe Temperatur bedingten geschieden werden.

Die dritte Bedingung, dass mit der Phosphorescenz keine sichtbare chemische Veränderung verbunden sein soll, ist bedenklicher und erheischt eine Erläuterung. Es giebt eine grosse Anzahl von chemischen Reactionen, die bei niedriger Temperatur ablaufen und doch mit Lichtemission verbunden sind. Wenn z. B. *Na* oder *K* sich bei mässiger Temperatur oxydiren, so sieht man sie im Dunkeln. Es liegt hier eine schwache Verbrennung vor. Es lässt sich nicht entscheiden, ob die Temperatur der gerade leuchtenden Moleceln wirklich so niedrig ist, — wenn es erlaubt ist, von der Temperatur eines Molecels zu sprechen; es scheint mir sehr wohl möglich, dass immer nur ein kleiner Theil der Moleceln sich oxydirt und in dem Zustande befindet, der hoher Temperatur entspricht, während der Mittelwerth der Temperatur, den wir allein beobachten können, ganz niedrig bleibt. — Es giebt eine Menge derartiger Vorgänge (ich habe einige derselben in Bd. II, p. 207 ff. zusammengestellt, eine sehr vollständige Besprechung giebt Trautz[1]); zu ihnen gehört allem Anscheine nach auch das Leuchten von Thieren und Pflanzen, welches man allgemein als Phosphorescenz bezeichnet. Allein alle diese Vorgänge, die man kurz als Verbrennen bezeichnen kann, will ich von der Phosphorescenz ausschliessen.

Der characteristische Unterschied ist, dass man bei diesen Processen eine chemische Verbindung unter Freiwerden von Energie in Form von Wärme und Licht erhält, dass der Vorgang nur in einer Richtung abläuft, so dass potentielle in kinetische Energie umgewandelt wird. Bei dem, was ich

1) M. Trautz, Studien über Chemiluminescenz. Zs. f. phys. Chem. **53**. p. 1—111 (1905).

als Phosphorescenz bezeichne, haben wir dagegen zu Anfang und zu Ende denselben Körper vor uns; für die Phosphorescenz sind zwei Processe erforderlich: die Erregung, bei welcher Energie in irgend einer Form verbraucht wird, und das Abklingen, bei welchem Energie in Form von Licht frei wird. Es handelt sich also bei der Phosphorescenz um reversible Vorgänge, wenn auch nicht um vollkommene.

Ich denke damit klar gemacht zu haben, wie die obige Einschränkung zu verstehen ist. Freilich habe ich die Scheidung dem Wortlaut nach nicht streng durchgeführt. Es giebt eine Reihe interessanter Fälle, in denen die Phosphorescenz an das Auftreten oder Verschwinden von Farbe gebunden erscheint, wo also zweifellos dauernde chemische Aenderungen eintreten. Diesen Erscheinungen, die nach der Definition eigentlich hätten ausgeschlossen werden müssen, die aber doch im Zusammenhang mit der übrigen Phosphorescenz dieser Körper nothwendig erörtert werden mussten, ist ein besonderer Abschnitt gewidmet.

357. Das ganze Kapitel der Phosphorescenz ist in unseren physikalischen Büchern bisher äusserst stiefmütterlich behandelt; selbst die ausführlichsten widmen ihm in der Regel wenige Seiten.[1]) Mir ist nur die Existenz eines Buches von Phipson bekannt geworden, welches sich speciell mit Phosphorescenz beschäftigt, aber ich habe es mir nicht verschaffen können, so dass ich nicht weiss, in welchem Umfange er die Erscheinungen behandelt. Im Uebrigen ist der Stoff, der in einzelnen Abhandlungen vorliegt, äusserst umfangreich, da namentlich die älteren Autoren eine behagliche Breite lieben, und daher Abhandlungen von einigen hundert Quartseiten über ein paar Phosphore nicht zu den Seltenheiten gehören. Gerade diese alten Arbeiten haben mir zum Theil grosses Vergnügen bereitet; die gleichzeitig so naive Naturauffassung, verbunden mit einer oft sehr spitzfindigen Logik kommt nirgends besser zum Ausdruck, als hier. Sie sind nicht immer ganz leicht zu verstehen, namentlich wegen der so absolut von der unseren abweichenden chemischen Auffassung; auch die Anwendung der alten alchimistischen Zeichen für die Elemente, Verbindungen, Apparate und chemische Operationen erschwert das Verständniss und macht die Benutzung noch älterer chemischer Lehrbücher erforderlich.

Leider habe ich von den ältesten Schriften einige wenige in Deutschland nicht auftreiben können; ich habe sie in den Anmerkungen erwähnt.

Was die Eintheilung des Stoffes anbetrifft, so schicke ich zunächst eine Geschichte der Phosphorescenz voraus, die für die ältere Zeit recht ausführlich gehalten ist, aber desto knapper wird, je mehr sie sich unserer Zeit nähert. Dann folgen Abschnitte für die Arten, die Phosphorescenz zu erregen, über die Apparate zur Untersuchung der Phosphore, über die quantitativen Intensitätsmessungen. Es schliesst sich daran ein Abschnitt über den Einfluss

1) Selbst in Priestley's Geschichte der Optik sind die älteren Autoren nur sehr unvollständig besprochen.

der Temperatur auf die Phosphorescenz, über die chemische Zusammensetzung der Phosphore, über den Zusammenhang zwischen Phosphorescenz und Färbung. Einen breiten Raum nimmt dann die spectrale Untersuchung der Phosphorescenz ein, sowohl in Betreff des erregenden als des erregten Lichtes; dann folgt eine Zusammenstellung der Versuche, die bisher zur Erklärung der Phosphorescenz gemacht worden sind. Da es sich zeigen wird, dass nahezu alle existirenden Körper unter gewissen Bedingungen phosphoresciren können, oder wenigstens an ihnen angeblich Phosphorescenz beobachtet ist, war eine vollständige Liste der phosphorescenzfähigen Körper unmöglich. Dafür sind in einem letzten Abschnitt für ausgewählte interessantere Körper, für welche mehrere Beobachtungen vorliegen, Angaben zusammengestellt.

ERSTER ABSCHNITT.

Geschichte der Phosphorescenz.

a) Aeltere Zeit.

358. Die Zeit der ersten Entdeckung eines phosphorescirenden unorganischen Körpers ist nicht genau bekannt. Oft findet man das Jahr 1630 angegeben, was jedenfalls zu spät ist; wahrscheinlich wird es 1602 oder 1603 sein, nach der Angabe von Fortunius Licetus[1]). Ein Schuhmacher, Vincentius Casciorolus oder Casciarolus, der sich mit Alchimie beschäftigte, fand in der Nähe von Bologna, namentlich auf dem Mons Padernus, Steine (Schwerspath), die ihm wegen ihres hohen Gewichtes und Glanzes geeignet schienen, edle Metalle daraus zu gewinnen. Er glühte sie in Kohlenfeuer, und bemerkte, dass sie nach dem Erkalten die Fähigkeit erhalten hatten, nach vorhergegangener Belichtung im Dunkeln einige Zeit rothes Licht auszusenden. Damit war der erste „natürliche Phosphor“ entdeckt.

359. Den ersten gedruckten Bericht über phosphorescirende Steine giebt aber erst La Galla[2]). Er erzählt, dass im Jahre 1812 Gallilei ihm und anderen Freunden einen Stein in einer Schachtel gezeigt, dann den Stein dem Dämmerlicht ausgesetzt habe, und nun habe der Stein im Dunkeln geleuchtet. Dann fährt er fort: Est hic lapis, qui in Bononiensi agro reperitur, scissilis, ac pellucidus aliquantulum, ita ut talco videatur adsimilis, arseniacalis naturae, et calidissimus ac causticus. — Talis sua natura est hic lapis, qui ita comparatus non lucet, sed ut lumen concipiat, atque conceptum retineat per aliquam temporis moram, et referat, quemadmodum initio narravimus nos vidisse, necesse est ipsum calcinari, sive artificiose ad ignem uri, ita ut in calcem vertatur, atque ita secundum eam partem, quae in calcem versa est, lumen concipit, et fulget, cum secundum reliquam partem non luceat. Lucem con-

1) Fortunii Liceti Litheosphorus, sive de lapide Bononiensi lucem in se conceptam ab ambiente claro mox in tenebris mire conservante. Utini, ex typographia N. Schiratti 1640.

2) Ad. Jul. Caesar La Galla, De phenomenis in orbe lunae novi telescopii usu a D. Gallileo Gallileo nunc iterum suscitatis physica disputatio. Nec non de luce et lumine altera disputatio. Venetiis apud Th. Balionum 1612. 8°, 72 pp.

cipit solis tantum, ut ego expertus sum, et a caeteris accepi, neque necesse est solis radiis, aut luci primariae exponatur, sed sufficit exponatur lumini, sive secundariae luci, unde satis est lumen crepusculi: lux, quam refert, est punicea, et adsimilis ignitis carbonibus.

Es wird weiter erzählt, dass der Stein mit der Zeit seine Fähigkeit zu leuchten verliere.[1]) Dann folgen Erklärungsversuche: Puto esse causam lucis in hoc lapide: multam copiam igneamque lucentis substantiae in candida materia inclusam. — Die Erklärung besteht aus unverständlichen Phrasen; im Ganzen scheint der Autor anzunehmen, der Stein nehme bei der Belichtung Licht auf, gebe es im Dunkeln wieder ab.

Die nächste Nachricht über den Bologneser Phosphor stammt von Peter Poterius[2]) 1625, der mittheilt, dass der Stein zuerst gepulvert und dann entweder dies Pulver im Schmelztiegel calcinirt werden müsse; oder besser mache man aus dem Pulver und Wasser oder auch mit Eiweiss Kuchen von Thalergrösse, die zwischen Kohlen in einem Windofen mehrere Stunden geglüht werden. Manchmal müsse man diese Calcination mehrere Male wiederholen, ehe ein gutes Leuchten erreicht sei. Aus dem Pulver werden kleine Thiere geformt, die im Dunkeln wunderbar leuchten. Eine Erklärung unternimmt Poterius nicht.

360. Eine der Zeit nach nun folgende Schrift von O. Montalbani: De illuminabili lapide bononiensi epistola. Bononiae 1634, 4°, habe ich mir nicht verschaffen können. Nach den Angaben von Licetus scheint er zur Erklärung der Phosphorescenz anzunehmen, dass die Steine bei der Belichtung oberflächlich entzündet werden und eine Weile brennen.

Eine isolirte Bemerkung v. van Helmont[3]) ist sehr interessant; ich habe nicht sicher feststellen können, aus welcher Zeit sie stammt. J. B. v. Helmont lebte 1577—1644, seine gesammelten Werke erschienen 1707. Darin findet sich eine Abhandlung: Magnum oportet, die nach einer Angabe von 1600 stammen soll; im § 35 heisst es: „Scias lumen esse revera ens extra lucem. Nam penes me asservo silicem, quem si ad aerem, sole existente supra horizontem exponero, ad spatium trium vel quatuor saltem pausarum (nec etiam refert, sive dies serenus, sive obnubilus fuerit) ac inde ad obscurum locum detulero, servat conceptum solis lumen, aliquod simile fortasse spatium. Idque fit, quoties repetitur praefata illuminatio.“ Vermuthlich wird es sich um Flussspath gehandelt haben; Diamant, wie Heinrich meint, ist mir unwahrscheinlich. Dies ist vielleicht die erste zuverlässige Nachricht über Phosphorescenz.

361. Es muss vielerlei über den Bologneser Phosphor geschrieben oder gesprochen worden sein, denn in dem Werke von Fortunius Licetus[4])

1) Das beruht auf Aufnahme von Wasser aus der Luft, wie wir heute wissen.

2) Petri Poterii Andegavensis Pharmacopoea spagirica. Coloniae apud Matthaeum Smitz, 1625, 8°.

3) J. B. van Helmont, Opera omnia. Ex bibliopolio Hafniensi H. C. Paulli 1707. Darin: Magnum oportet. p. 143—155. 4) Siehe S. 603 Anm. 1.

werden als für ihn gebräuchliche Namen angeführt: spongiam solis, spongiam luminis[1]), lunam terrestrem, retinaculum luminis caelestis; lapidem illuminabilem, luciferum, solarem, Casciarolanum; das Bologneser Volk nenne ihn petram stellinam. Alle diese Namen verwirft er, nach dem Beispiel der alten Weisen müsse er Lapis Bononiensis genannt werden. — Dieses Buch, 280 Seiten Quart, ist ein abschreckendes Muster damaliger Naturwissenschaft; man kann sich schwerlich etwas Alberneres denken. Natürlich macht der Autor nicht einen einzigen Versuch, dagegen werden alle Möglichkeiten, und Unmöglichkeiten philosophisch discutirt, der Leser wird mit Citaten überschüttet, die ebensowohl der Bibel, als Homer, Aristoteles u. s. w. bis auf die Philosophen seiner Zeit entnommen sind. Von dem Character des Buches und der Art, wie der Verfasser es fertig bringt, ohne thatsächliche Angaben 280 Seiten zu füllen, mögen einige Kapitelüberschriften ein Bild geben: Cap. VI: Ueber den Namen, der unserem Stein nach dem Vorbild der alten Weisen beizulegen ist. — Cap. VII: Historische Beschreibung der Orte, wo der Stein entsteht und gefunden wird. — Cap. VIII: Ueber Entstehungsart der Steine im Allgemeinen. Dass Steine auch ausserhalb der Erde im Thierkörper entstehen können. — Cap. IX: Dass Steine zwar in vollkommeneren Thieren entstehen, nicht aber in Pflanzen oder unvollkommeneren Thieren, wie Austern oder Muscheln. — Cap. X: Dass der Bologneser Stein nicht in der Luft entstehen kann, noch irgend ein anderer Stein, u. s. w.

Licetus will auch die Erscheinung der Phosphorescenz erklären; er verwirft die Erklärung von Lagalla, dass der Stein Licht einsauge und wieder abgebe, denn Licht sei kein Stoff; er verwirft auch die von Montalbanus, dass ein Verbrennen stattfinde. Vielmehr wird der Stein beim Glühen befruchtet, er verhalte sich wie ein uterus, das Feuer wie Samen, und der Stein könne dann nach einiger Zeit Licht gebären, da das Kind gewöhnlich das Wesen des Vaters habe; in der Zwischenzeit verhalte er sich wie eine schwangere Frau. Das Glühen des Steines habe noch einen anderen Zweck: das Feuer habe die Eigenschaft, alles Unreine zu entfernen; es wirkt so auch beim Stein, bringt die reineren Theile an die Oberfläche, so dass sie leichter befruchtet werden können, u. s. w.

362. Im Jahre 1631 bespricht Kircher[2]) kurz die Phosphorescenz. Er theilt mit, dass der betreffende Stein nicht nur bei Bologna vorkomme, sondern dass er ihn auch in den Alaungruben bei Tolpha gefunden habe. Er

1) Diesen Namen soll nach D. Hahn (Die Phosphorescenz der Mineralien. Dissertation. Halle 1874) Mangini gegeben haben. Ich habe von diesem Autor oder von seinen Schriften nichts finden können.

2) Athan. Kircher, Magnes, sive de arte magnetica opus tripartitum. Romae 1641. Mir war nur Aufl. 2, Köln bei Kalcoven 1643, zugänglich. Siehe dort liber 3, pars 3, quaestio 2, p. 581 ff. — Ganz die gleichen Angaben finden sich in: Ars magna lucis et umbra. Romae 1646, Folio 935 pp. Liber 1, pars 1, caput 8. Das Kapitel ist überschrieben: De photismo lapidum. De lapide Phenggite, seu phosphoro minerali. Woher dieser neue Name stammt, ist mir unbekannt.

giebt die Erklärung, der Stein werde durch die Calcination porös gemacht, könne dann bei der Belichtung den Lichtstoff in den Poren aufnehmen, wie ein Schwamm das Wasser. Schott[1]) in seiner Magia wiederholt im Wesentlichen die Erklärung von Kircher, und giebt auch sonst nichts Neues.

Interessanter sind Bemerkungen von Zucchi[2]); er ist der erste, der die Frage entscheiden will, ob die Bologneser Steine eingesaugtes Licht wieder abgeben, indem er unter farbigen Gläsern belichtet; dabei behält das Phosphorescenzlicht immer dieselbe Farbe. Er schliesst daher, dass es sich nicht um Lichteinsaugen handeln könne; seine eigene Erklärung der Phosphorescenz ist aber gänzlich unverständlich.

In etwa dieselbe Zeit fällt eine Beobachtung der Mitglieder der Academia del Cimento in Florenz, welche hier zum ersten Male Tribophosphorescenz erwähnen. Es heisst in der Uebersetzung von Musschenbroek[3]): Praeter pyritem sunt alia corpora, in quibus lux magis conservari quam in aliis videtur, quia cum simul percutuntur, aut in obscuro loco rumpuntur, scintillas emittunt. Talia sunt saccarum candidum, saccarum paniforme. Salis gemmae crystalli, quae immortaria contusa tantam copiam lucis spargunt, ut distincte latera mortarii et figura pistilli videri queant. Hunc tamen effectum videre non potuimus tundentes salis communis crystallos, Alumen, Nitrum, Corallia, Succinum flavum et nigrum, Granatos, Marcasitam: Sed Crystallus inontana, Achates, et Iaspides Orientales si simul percutiantur, vel rumpantur, lucem clarissimam emittunt.

363. Der Zeit nach würde nun die Beobachtung von Boyle[4]) aus dem Jahre 1662 kommen, dass Diamanten, namentlich ein Herrn Clayton gehörender, erwärmt oder gerieben leuchten können. Ueber das Leuchten von Edelsteinen finden sich schon zahlreiche Sagen und zweifelhafte Notizen seit Theophrast; ich will auf diese älteste Geschichte nicht eingehen, sondern verweise dafür auf eine Abhandlung von Du Fay[5]), und auf das Werk von Becquerel[6]). Erwähnt sei nur, dass auch Benvenuto Cellini[7]) einen im Dunkeln leuchtenden Edelstein beschreibt. Die ausführliche Untersuchung

---

1) P. C. Schott, Thaumaturgus physicus sive Magia universalis naturae et artis. Pars IV, Herbipoli 1659 bei G. Schönwetter.

2) Nicolai Zucchi, Optica philosophia experimentis et ratione a fundamentis constituta. Lugduni apud Barbier 1652, 8°, 415 pp. Siehe p. 36—37.

3) Die Versuche der Academie sind beschrieben in: Saggi di naturali esperienze fatte nell' Academia del Cimento, Firenze 1667. Mir war nur die lateinische Uebersetzung zugänglich: P. van Musschenbroek, Tentamina experimentorum naturalium captorum in academia del Cimento. Lugduni Batavorum apud H. Verbeek, 1731. 4°, 193 u. 192 pp. Siehe pars II p. 185.

4) R. Boyle, Brevis enarratio quarundam observationum factarum a nobili Roberto Boyle de adamante in tenebris lucente. 1767 Opera varia, Genevae 1680, Vol. 1 p. 153—168.

5) Ch. Fr. du Fay, Recherches sur la lumière des diamants et de plusieurs autres matières. Hist. de l'acad. roy. d. sc. de Paris. Année 1735. Mém. p. 347—372 (1738).

6) E. Becquerel, La Lumière, ses causes et ses effets. 2 Bände. Paris bei Didot, 1867 und 1868.

7) B. Cellini, Trattati sopra l'oreficeria. Florenz 1568. Opere di B. Cellini, Milano 1811, Vol. 3, p. 30.

der Bedingungen, unter denen Edelsteine leuchten, ist erst später aufgenommen worden und soll dann beschrieben werden.

364. Zu dem bis dahin allein als phosphorescirend bekannten Bologneser Stein gesellte sich 1675 ein zweiter künstlicher Phosphor. Chr. Ad. Baldewein, damals lateinisch Balduinus genannt, stellte bei chemischen Versuchen einen solchen her, nannte ihn Phosphorus hermeticus oder magnes luminaris, und veröffentlichte eine kleine Schrift [1]) darüber. Er erzählt, dass er einen Alkahest herstellen wollte, — so nannten die Alchimisten ein von ihnen viel gesuchtes Lösungsmittel für Alles, — wie es scheint aus Kreide und Salpetersäure. Nach Abdestillation sei eine leuchtende Masse zurückgeblieben. Die Schrift preist in schwülstigen Worten die Eigenschaften der Entdeckung, giebt aber keine Beschreibung der Darstellung. Wenn spätere Chemiker das nachholen [2]), so kann man nicht sicher wissen, ob dieser sogen. Balduin'sche Phosphor dem von Balduin gefundenen wirklich entspricht.

Aus demselben Jahre stammt eine umfangreiche Arbeit von Mentzel [3]), die den Zweck verfolgt, den Balduin'schen Phosphor mit dem Bologneser zu vergleichen. Der Verf. druckt zuerst die Schrift von Balduin ab, findet, der Balduin'sche Phosphor leuchte heller und nehme das Licht leichter auf, als der Bologneser. Letzterer aber gebe, wie schon Montalbanus und Licetus bemerkt, dreierlei Licht: 1. röthliches, 2. bläuliches, 3. weissliches funkelndes Licht. Das erstere stamme von der Sonne (oder Gold?), das zweite von einem Schwefel und Vitriol der Venus, das dritte von weissem Schwefel, Silber, Zinn (Diana?). Der Verf. steckt noch ganz in alchimistischen Anschauungen. [4]) Mit der dritten Lichtart stellt er auf eine Stufe die Funken, die man beim Streichen eines Katzenfells oder beim Kämmen von Menschenhaaren erhalte, oder die man beim Abkratzen von Zucker sehe, der leuchte „ob partes salino nitrosas cum sulphure albo permixtas.“ — Nach einer Beschreibung der Darstellung des Bologneser Phosphors entsprechend Poterius folgen ganz unklare Speculationen über die Gründe des Leuchtens. [5])

1) Chr. Ad. Balduinus, Aurum superius et inferius aurae superioris et inferioris Hermeticum. Amstelodami op. J. Jansonium a Waesberge. 1675.

2) Z. B. Leibnitz, Miscellanea Berolinensia. 1. p. 91—98 (1710); ferner R. Boyle in seiner Noctiluca aeria, Boyle Opera omnia Vol. III, Lemery in seinem Cours de Chymie, Hooke in seinen nachgelassenen Schriften, welche Derham herausgegeben hat, u. s. w.

3) Christ. Mentzel, Lapis Bononiensis in obscuro lucens collatus cum phosphoro hermetico clariss. Christ. Ad. Balduini ... Bielefeldiae, Typis Justi Trenckeneri 1675, 16°, 77 pp.

4) In welcher Weise Schlüsse gezogen und begründet werden, sei durch ein Beispiel illustrirt: dass der Bologneser Stein Silber enthalte, werde schon durch seine Weisse sehr wahrscheinlich, denn bekanntlich sei Diana mit ihren Schwänen die weisseste unter den Göttinnen, — wofür auf eine Stelle im Homer verwiesen wird!

5) Nur erwähnt sei P. Borelli, Historiarum et observationum medico-physicarum Centuriae IV. Francoforti et Lipsiae apud Cörnerum 1876, 8°. In Cent 1, Observ. III, p. 6 findet sich die Mittheilung, dass der Autor 1640 leuchtendes Fleisch gesehen habe; einige meinten, das rühre davon her, dass die Thiere leuchtende Pflanzen gefressen hätten, andere führten es auf Fäulniss zurück, wieder andere auf Zauberei. Er aber meint, das Fleisch habe vorher Licht eingesaugt, wie der Bologneser Stein das thue. — Aus etwa derselben Zeit scheinen Mit-

365. Etwa in diese Zeit fällt die Entdeckung des chemischen Elementes Phosphor durch Brand und Kunkel. Dessen Fähigkeit, an feuchter Luft im Dunkeln zu leuchten, — zweifellos in Folge chemischer Vorgänge — musste damals in hohem Grade die Aufmerksamkeit erregen, und man findet überall Vergleiche des Phosphors mit den leuchtenden Steinen, Vergleiche, die natürlich zu Gunsten des elementaren Phosphors ausfielen, da dieser „ewig" leuchte, ohne eine vorherige Belichtung nöthig zu haben. Dass es sich um ein chemisches Element handle, war damals, und noch sehr lange Zeit, unbekannt; z. B. im Jahre 1708 sagt Wall[1]), Phosphor sei „animal oleosum, coagulated with the mineral acid of spirit of salt"; und noch 1772 sagt Priestley[2]), der Phosphor sei „an imperfect sulphur".

Es sei hier noch ein umfangreiches Werk von Boyle[3]) von 1680 über den elementaren Phosphor erwähnt, der noctiluca genannt wird. Krafft habe festen und flüssigen Phosphor gezeigt; der Autor findet, dass auch dampfförmiger Phosphor leuchtet, und diesen nennt er noctiluca aeria. Der Name noctiluca ist später gelegentlich auch auf die phosphorescirenden Körper übertragen worden.

366. In einem Werke von Kirchmajer[4]) wird die Vorschrift zur Herstellung des Bologneser Phosphors von Poterius mitgetheilt, aber gesagt, nach dieser Vorschrift erhalte man keinen Phosphor; Poterius habe etwas vergessen, worauf Mentzel den Autor aufmerksam gemacht habe; was das ist, verschweigt er. Ferner spricht er von dem Phosphorus smaragdinus, einem grünen Stein, der gepulvert und erhitzt leuchte; es wird sich wohl um Flussspath handeln. Im Uebrigen enthält die Schrift nur die üblichen werthlosen Auseinandersetzungen über das Wesen des Lichtes, des Feuers usw.[5])

Nicht viel anders ist ein Buch von Elsholtz[6]). Der erste Theil, der schon 1676 gesondert erschienen, heisst: De phosphoris quatuor. Dies sind 1. der Bologneser Phosphor; dabei erwähnt der Autor, dass über diesen Be-

---

theilungen von Hooke zu stammen, in denen er die Darstellung des Bologneser und Balduin'schen Phosphors beschreibt. Er bespricht auch den Phosphorus metallorum, d. h. Flussspath, der auf eine heisse Platte gestreut leuchte. Siehe R. Hooke, Philosophical experiments and observations, publish'd by W. Derham, London 1726 bei Jennys, 8°, 391 pp. p. 174 ff.

1) Wall, Of the luminous qualities of amber, diamonds, gum lac. Phil. Trans. abridg. **4**, 2 p. 275—278 (1721) (für 1708).

2) J. Priestley, The history and present state of discoveries relating to vision, light and colours. London 1772 bei J. Johnson, 2 Bd.

3) R. Boyle, Noctiluca aeria sive nova quaedam phenomena in substantiae factitiae sive artificialis, sponte lucidae, productione observata u. s. w. Opera omnia, Vol. III, Genevae 1692 bei S. de Tournes.

4) G. Kaspar Kirchmajer, De phosphoris et natura lucis nec non de igne, commentatio epistolica. Wittebergae apud Ellingerum 1680, 8°, 72 pp.

5) Ein Buch von M. A. Cellio, Il fosforo ovvero la pietra bolognese preparata per far lucere fra l'ombre. Roma 1680, habe ich mir nicht verschaffen können.

6) Joh. Sigism. Elsholtz, De phosphoris observationes, quarum priores binae antea jam editae, tertia vero primo nunc vice prodit. Berolini literis G. Schultzii 1681, 8°, 15 pp.

merkungen von Petrus Borellus vorliegen, die ich nicht habe finden können. 2. Der Balduinische Phosphor. 3. Der phosphorus smaragdinus. 4. Phosphorus fulgurans, worunter er den elementaren Phosphor von Krafft oder Kunkel versteht. — Der zweite Theil, De phosphoro liquido überschrieben und 1677 erschienen, behandelt auch das Element Phosphor. — Der dritte Theil: Observatio tertia de phosphoro stellato, nubiloso et literato, enthält die Mittheilung, dass es dem Autor gelungen sei, drei so benannte Phosphore herzustellen, — wie, wird nicht gesagt.

Die erste Erwähnung des Phosphorus smaragdinus finde ich bei Oldenburg[1]), der dieselben vier selbstleuchtenden Körper kennt, die Elsholtz aufführt. Dann erwähnt ihn 1694 Homberg[2]); es seien kleine grüne Steine, wie unechte Smaragde, welche beim Erhitzen auf Kohlen violett oder grau werden. Endlich erwähnt Southwell[3]) den Lapis smaragdi mineralis, der als feines Pulver auf heisse Platten gestreut leuchte. Er nennt ihn Phosphorus metallorum.

367. Im Jahre 1693 theilt Homberg[4]), der sich mit dem elementaren Phosphor wiederholt beschäftigt hatte, mit, dass er einen neuen phosphorescirenden Körper gefunden habe: man solle 1 Theil „sel armoniak" und 2 Theile „chaux vive" im Tiegel zusammenschmelzen, dann in eine Kupferschale giessen. Es habe sich ein grauer, wie verglaster Körper gebildet, der bei Schlag und Reiben leuchte. Er überzieht damit Stäbe, die beim Aufschlagen leuchten. Man hat diese Mischung von Salmiak und Kalk als Homberg'schen Phosphor bezeichnet.

Es folgt aus dem 17. Jahrhundert noch ein Buch über den Bologneser Phosphor von Marsigli[5]) (latein. Marsilius), das Neues kaum bringt. Im Anfang entschuldigt sich der Autor, dass er ein neues Buch über diesen Phosphor schreibe, mit den Worten: „Molti e molti sin ora hanno scritto del mio Fosforo, e forse altro non hanno fatto che partorire tanti serpentelli di Egitto, à quali si aggiunge anche il mio, e forse di natura più rossa delg' altri. Perciò prego it Cielo, que quanto prima comparir potra il serpente distruttore; cioè à dire, un grand' ingegno, che maggiormente illumini la luce del mio Fosforo, così oscura sin ora all' occhio dell' inteletto, come chiara à quello del senso, di chi i tempi andanti ne scrisse."[6]) Er giebt eine neue Darstellungsart: man

1) H. Oldenburg, Four sorts of factitious shining substances. Phil. Trans. abridg. 3, p. 344—346 (1705). Aus welchem Jahr die Notiz stammt, ist mir nicht bekannt; Oldenburg starb 1678.

2) W. Homberg, Hist. de l'acad. roy. d. sc. Paris 2, p. 208 (1723); Bericht über 1694.

3) Sir. Rob. Southwell, The phosphorus metallorum. Phil. Trans. abridg. 3, p. 682. (1705).

4) W. Homberg, Nouveau phosphore. Mém. de l'acad. roy. des sc. 10, p. 445—448 (1730). Vorgetragen am 31. December 1693.

5) A. F. Marsigli, Dissertatione epistolare del fosforo minerale ò sia della pietra illuminabile bolognese. Lipsiae 1698, zweite Aufl. 1702, 4°, 44pp.

6) Auf deutsch: Sehr viele haben bis jetzt über meinen Phosphor geschrieben, aber haben damit vielleicht nichts anderes gethan, als ebenso viele ägyptische Schlangen zu er-

solle die Steine erst in Wasser, dann in Alcohol waschen, sie dann in Pulver aus denselben Steinen umwälzen und nun glühen. Die aus dem Pulver und Alcohol entstandene Kruste wird abgeschabt, sie bildet den besten Phosphor; man solle mit Eiweiss, Zuckerlösung oder Traganth irgend welche Figuren zeichnen, das Pulver aufstreuen; dann erhalte man nach Belichtung die Figuren leuchtend. Besser als directes Sonnenlicht wirkt mässiges Tageslicht; auch eine Kerze vermag zu erregen, nicht aber Mondlicht. — Er meint, der Bologneser Stein sei kein Gyps, sondern ein Talk, enthalte wahrscheinlich Quecksilber. Er giebt zahlreiche Abbildungen von Bologneser Steinen.

368. In einem damals offenbar viel gebrauchten Lehrbuch der Chemie behandelt Lemery[1]) ausführlich die Phosphorescenz und ihre Ursachen. Seine Auseinandersetzungen enthalten neben sehr viel Verkehrtem auch manches Interessante. Nachdem er erst den elementaren Phosphor besprochen, sagt er: En considerant les phosphores tant naturels qu' artificiels et les experiences qu' on a faites dessus, on ne peut pas qu' on ne tombe d' accord que la cause generale de la lumière qu' ils donnent, vient d' une tres grande agitation de leurs parties insensibles." Wie er sich das denkt, geht aus dem gleich darauf angeführten Beispiel hervor: „La vipere estant irritée pousse sa langue avec tant de rapidité qu'elle paroît en feu."

Dann bespricht er leuchtendes Fleisch; dass manches leuchte, anderes nicht, könne herrühren entweder von der verschiedenen Nahrung der Thiere, oder davon, dass einzelne Thiere beim Schlachten nicht ausgeruht waren; „car les esprits étans dans une grande agitation, ne perdent pas tout leur mouvement quoy que l'animal soit mort et tant qu'ils continuent à se mouvoir rapidement, le phosphore se fait voir." Aus diesen Beispielen sieht man, wie unklar der Verfasser über die „Bewegungen" ist, welche das Licht hervorrufen sollen.

Es folgen dann Angaben für die Herstellung des Phosphors von Homberg, und der Zubereitung des Bologneser Steins. Dieser werde calcinirt, „pour en rendre le soufre plus purifié et plus exalté qu'il n'estoit." Er empfiehlt das Verfahren von Marsigli, d. h. das Ueberziehen der Steine mit einer Kruste aus Alcohol und gepulvertem Stein; der Mörser, in dem man das Pulver bereitet, müsse aus Bronze sein, jedenfalls nicht aus Eisen; der Rost des Ofens, in welchem die Steine calcinirt werden, müsse aus Messing bestehen. — Der geglühte Stein zeigt nach Belichtung die Farbe des Feuers beim Brennen, leuchtet daher meist röthlich. Wenn man aber das Feuer weiss,

---

zeugen, zu denen nun auch die meinige kommt, die vielleicht noch greulicher ist, als die andern. Daher bitte ich den Himmel, dass sobald wie möglich die vernichtende Schlange erscheinen möge, d. h. ein grosses Genie, welches erhellen möge das Licht meines Phosphors, welches für alle, die in den vergangenen Zeiten darüber geschrieben haben, ebenso dunkel für die Augen des Verstandes war, wie hell für die der Sinne.

1) Nic. Lemery, Cours de Chymie. Die erste Auflage erschien 1675; mir war die 9. Auflage, Paris 1697 bei Etienne Michallet, zugänglich.

violett, grün, gelb machen kann, so sendet der Stein auch diese Farben aus; der Autor sagt aber nicht, wie man das machen kann.

Wichtig ist die Beobachtung, dass die Farbe des Lichts durch Zusätze geändert werden könne, wenn auch die Angaben im Einzelnen falsch sind: Kupfer mache das Licht grünlich oder bläulich, Eisen verhindere das Leuchten, „sel armoniak“ (Salmiak) mache weisslich.

Zur Erregung ist Tageslicht besser, als directes Sonnenlicht, Mondlicht wirkt wenig, noch schlechter eine Kerze. Der Stein leuchtet auch im Vacuum, also Luft ist nicht nöthig. Beim Anfassen des leuchtenden Steines verbrennt man sich nicht an dessen Feuer, „parce qu'étant si delicat, il n'a pas la force de choquer ny d'ébranler assez les nerfs pour y faire quelque impression“. Am Schluss sorgt Lemery, der calcinirte Stein werde leuchtend, „parce que la lumière qui est un feu, en allume le soufre superficiel et le fait paroistre ardente de la même manière que le feu allume un charbon.“ Vor dem Calciniren leuchte er nicht, weil der Schwefel zu fest gebunden sei. —

Schliesslich wird die Darstellung des Balduin'schen Phosphors aus Kreide und „den Säuren des Königswassers“ beschrieben.

369. Als letzte Arbeit aus dem 17. Jahrhundert sei eine solche von Hoffmann[1]) erwähnt. Dort heisst es unter Demonstratio X: „Lux est liber et celer aetheris in poris sulphureae substantiae motus, qui undulatione per corpora imperturbate transiens, efficit lumen.

1. Ex spiritu nitri et creta, per debitam solutionem, coagulationem et sublimationem, praeparatur materia, quae soli exposita, et postea delata in tenebrosum locum, instar carbonis vivi apparet; quod cum non accidat tempore nocturno, indicio est lumen solare hac materia fuisse concentratum.

2. Lapis Bononiensis, debite calcinatus, praeparatus et libero aeri expositus, lucem spargit longe constantiorem et fortiorem praedicto phosphoro Balduini.

3. Singularis species talci, nostra inventione praeparata, lucida reddi potest, non secus ac lapis Bononiensis, ita ut phosphori lucentis titulum mereatur.

4. Lapides, dicti malactites virides, coerulei, violacei, hyacinthini, candefacti in loco obscuro, lucem spargunt claram et serenam. Idem faciunt adamantes crudi non politi.“

370. Ueberblickt man die Resultate dieses ersten Jahrhunderts der Kenntniss der Phosphorescenz, so sind sie äusserst dürftig; das Gebet Marsigli's nach einem grösseren Geist ist nicht in Erfüllung gegangen. Ausser dem Bologneser Phosphor kennt man jetzt freilich den Balduin'schen und Homberg'schen und hat die zweifelhaften Angaben von Elsholtz und Hoffmann über einige andere, aber weder hat man einen Schritt weiter in der

---

1) Fr. Hoffmann, Demonstrationes physicae curiosae experimentis et observationibus mechanicis ac chymicis illustratae. Halae Magdeburgicae apud Zeitlerum 1700, 8°, 59 pp.

Erforschung der chemischen Bedingungen gemacht, noch ist man klarer über die physikalischen Vorgänge; immer noch verhält sich für die einen der Stein wie ein Schwamm, für die anderen brennt er. Die Entdeckung des Elements Phosphor mit seinem Leuchten im Dunklen hat gewiss nur zur grösseren Unklarheit beigetragen; man neigte dazu, überall Phosphorescenz zu sehen, z. B. auch bei electrischen Entladungen. So schreibt Bernoulli[1]) über einen „neuen Phosphor", und versteht darunter das Leuchten, welches im barometrischen Vacuum bei Bewegen der Quecksilbersäule auftritt. Auch Homberg[2]) veröffentlicht die Entdeckung eines „Phosphore nouveau" aus Fäces und Alaun, eines Stoffes, der nicht etwa leuchtet, sondern sich an der Luft von selbst entzündet. Man hat solche Stoffe damals auch als Pyrophore bezeichnet.

371. Aus dem 18. Jahrhundert ist zuerst ein Buch von Hauksbee[3]) zu nennen. Er macht Versuche mit Quecksilber, das sich an Glaswänden reibt, und erhält so einen mercurial phosphorus. Er findet, dass diese Reibung nicht nothwendig im Vacuum stattfinden müsse: wenn er ein in Quecksilber tauchendes Rohr von oben ausgepumpt, so dass Quecksilber aufsteigt, dann von oben Luft einlässt, so erhält er Licht noch bei 1/2 Atm. Druck, aber nur an concaven Quecksilberflächen, — d. h. da, wo das Quecksilber sich von dem geriebenen Glase entfernt. Auch wenn er Quecksilber in eine ganz oder theilweise evacuirte Flasche einschliesst und schüttelt, sieht er Leuchten.

Im zweiten Theile des Buches beschreibt er Versuche über Reibung verschiedener Körper an einander, im Vacuum, in Luft, in Wasser; überall tritt Licht auf. — Der Rest des Buches enthält electrische Versuche.

Dann folgt eine Notiz von Leibnitz[4]): er giebt die Geschichte der Entdeckung des elementaren Phosphors und bemerkt am Schluss, er habe gefunden, dass gepulverter Flussspath auf eine heisse, aber nicht leuchtende Platte gestreut leuchte. Diese Art der Erregung, Thermophosphorescenz, war, wie oben bemerkt, zuerst am phosphorus smaragdinus gesehen. Leibnitz giebt aber hier zuerst den richtigen Namen Flussspath.

---

1) Joh. Bernoulli, Sur le phosphore du baromètre. Hist. de l'acad. roy. de Paris p. l'année 1700, p. 5—8. Siehe auch Mém. de l'acad. roy. p. l'a. 1700, p. 178—190; Hist. . . . p. l'a. 1701, p. 1—9, Mém. p. 1—8; Hist. de l'acad. roy. Paris p. l'a. 1707 p. 1—3, wo gleiche Versuche von Cassini erwähnt sind.

2) Eine wortreiche Abhandlung von W. B. Nebel, Dissertatio physica de mercurio lucente in vacuo, Basel 1719 bei Fr. Lüdi, 8°, 73pp. enthält nichts Neues. Nach Bernoulli soll das Leuchten des Quecksilbers im Barometer zuerst von Picard etwa 1760 bemerkt worden sein.

3) F. Hauksbee, Physico-Mechanical Experiments on various subjects containing an account of several surprizing phenomena touching light and electricity, usw. London bei R. Brugis 1709, 8°, 194pp. — Der Autor wird später meist Hawksbee geschrieben. In den Phil. Trans, abridg. für 1700—1720, 4,2 p. 180—181 (1721) finden sich mehrere Titel von Arbeiten von Hauksbee, aber kein Inhalt.

4) G. G. Leibnitz, Historia inventionis phosphori. Miscellanea Berolinensia 1 p. 91 —98 (1710). Berlin bei Papenius.

372. Dann ist eine Arbeit von Wall[1]) zu erwähnen, welche aber wieder Verwechselung verschiedenartiger Erscheinungen enthält. Er findet, dass Bernstein auf Wolle gerieben leuchte, wobei sich ein knackendes Geräusch hören lässt. Der Bernstein sei also eine richtige noctiluca — nach dem von Boyle eingeführten Namen. Ebenso leuchte jeder Diamant gerieben, dasselbe Licht gebe aber auch jeder Diamant nach Bestrahlung mit Tageslicht. Sehr gut sei auch Schellack oder der daraus hergestellte Siegellack, der gerieben knackende und leuchtende Funken giebt.

Cohausen[2]) schreibt wieder ein ganzes Buch über Phosphore, das nichts enthält. Der Verfasser macht selbst keinen einzigen Versuch, sondern ergeht sich in metaphysischen Speculationen. Einige Sätze mögen den Character des Buches zeigen: „Inest rebus omnibus quoddam Sal, quod nihil est aliud quam ignis potentialis sive ut philosophi loquuntur aqua terrestris igne impregnata." — „Quemadmodum igitur lux concentrata fortiusque mota ignem, sic ignis rarefactus lucem producit. Lucis autem particulae saltem in angustum redactae, non autem compactae, calorem generant vel ignem invisibilem." — Die schliessliche Erklärung der phosphorescirenden Steine ist folgende: „Nempe lapis hic per calcinationem et a sulphure imprimis grossiori liberationem, talem accipit texturam, ut aetherem peculiariter modificatum transmittat, qui ab aethere luminoso ei circumfuso facile talem impulsum et motum obtineat, qualem hic ab ipsa luce seu materia primi elementi suscepit, licet extraneus ille jam moveri desierit."

373. Erheblich werthvoller sind drei Arbeiten von Du Fay. In der ersten[3]) theilt er mit, dass der Pariser Akademie aus Bern ein Stein zugeschickt worden sei, der krystallisirt sei, gelblich, weisslich, grünlich, und der erhitzt bläulich weisses Licht aussendet. (Es wird wohl wieder Flussspath gewesen sein.) Bei wiederholtem Erhitzen höre die Lichtemission auf. Wahrscheinlich enthalte der Stein einen Schwefel, der verbrennt. Da nach allgemeiner Ansicht die edlen Steine durch einen metallischen Schwefel gefärbt seien, müssten sie auch leuchten, falls der Schwefel nicht zu fest gebunden sei. Er findet, dass wirklich beim Erhitzen leuchten: der falsche Smaragd aus der Auvergne (wohl grüner Flussspath), Prime d'Amethyste, orientalischer Topas, Hyacinth, einige Rubine; andere leuchten nicht, wie orientalischer Smaragd, gelber Jaspis, Saphir, Malachit, Opal, Granaten. Wenn die Färbung der Steine auf einem Schwefel beruhe, und dieser beim Leuchten verbrenne, so müssten die Steine sich beim Leuchten entfärben. Das findet er in der That in manchen Fällen, aber nicht immer.

1) Wall, Of the luminous qualities of amber, diamonds, gum-lac. Philos. Trans. abridg. 4,2 p. 275—278 (1721). Die Arbeit stammt von 1708.

2) J. H. Cohausen, Lumen novum phosphoris accensum, sive exercitatio physico-chymica, de causa lucis in phosphoris tam naturalibus quam artificialibus. Amstelodami apud J. Oosterwyk 1717, 8°, 306pp.

3) Ch. Du Fay, Sur une pierre de Berne qui est une espèce de phosphore. Hist. de l'acad. roy. Paris p. l'année 1724 p. 58—61 (1726).

Merkwürdig sei, dass auch der farblose Berner Stein gefärbtes Licht gebe; entweder müsse daher farbloser Schwefel existiren, oder farbiger sei im Stein so fein vertheilt, dass man keine Farbe sehe, beim Verbrennen aber trete er concentrirt heraus. — Mit diesen Anschauungen harmonirt nicht recht der Schluss: „Il faut convenir que la pierre de Berne, et toutes les autres, qui n'ont de lumière que ce qu'elles en emportent du feu de la calcination, ne different guere d'un charbon ardent, qu'en ce qu'il est un phosphore plus fort, plus durable, et qui luit en plein jour".

In der zweiten Arbeit[1]) findet Du Fay, dass zahlreiche Gesteine, in eau forte aufgelöst, eingetrocknet, calcinirt, nach Belichtung phosphoresciren. Durch blosse Calcination werden phosphorescirend: Belemnit, Topas, Bologneser Stein, Gyps vom Monmartre. Er füllt mit den Steinen einen Tiegel, der in Kohlen eingebettet, $1/2$ bis $3/4$ Stunde im Schmiedefeuer geglüht wird. Lemery habe bemerkt, dass die Belichtung in diffusem Licht günstiger sei, als in der directen Sonne; das bestätigt er, „soit que la matière de la lumière, poussée avec trop d'impétuosité, soit réfléchie en plus grande quantité par la pierre, soit que le soleil enleve promptement les parties les plus propres à conserver le mouvement." — Die Farbe des ausgesandten Lichtes ist verschieden; die Emissionsfähigkeit hört nach einiger Zeit auf. Eintauchen in Wasser stört das Leuchten nicht; wenn sich die Substanzen darin auflösen und dabei erwärmen, leuchten sie sogar stärker. — Auch eine Menge organischer Substanzen phosphoresciren nach Calcination: Elfenbein, Knochen, Austerschalen, Eierschalen usw. „Nous sçavont que les chaux s'impregnent avec beaucoup de facilité de la substance de la lumière, qu'elles la conservent quelque temps, et la perdent enfin."

In einer dritten Abhandlung[2]) giebt er zunächst eine Geschichte der Untersuchungen über Phosphorescenz. Dann untersucht er die Phosphorescenz der Diamanten durch Sonnenlicht; er findet zwei gelbe Steine, die 12 Minuten lang stark leuchten, ohne dass sie durch die Belichtung merklich erwärmt waren. Andere Diamanten leuchten nicht. Er findet auch eine ganze Anzahl Mineralien, die phosphoresciren; Belichtung mit Sonnenlicht während einer Minute genügt, bei Diamanten schon eine Secunde. Er behauptet, wenn man einen belichteten Diamant in Tinte tauche, nehme ihn nach 5 Stunden heraus, so sende er jetzt sein Licht aus.

Die Körper können zur Phosphorescenz durch drei Mittel erregt werden: durch Erhitzung, durch Belichtung, durch Reiben. Bei manchen Körpern wirkt nur ein Mittel, z. B. beim Rubin nur Reiben, beim Quarz Erhitzen und Reiben, beim Diamant alle drei Mittel. Bergkrystall, mehrfach oder zu stark erhitzt, hört auf bei Erhitzen zu leuchten, es kann aber die Phosphores-

1) Ch. Fr. Du Fay, Mémoire sur un grand nombre de phosphores nouveaux. Hist. de l'acad. roy. Paris p. l'a. 1730, Mém. p. 524—535 (1732).

2) Ch. Fr. Du Fay, Recherches sur la lumière des diamants, et de plusieurs autres matières. Hist. de l'acad. roy. Paris p. l'a. 1735. Mém. p. 347—372 (1738).

cenz durch Tageslicht noch erregt werden. Nach sehr starker Erhitzung verschwindet aber auch diese Fähigkeit. Er meint nun, auch der Bologneser Stein, Belemnit, Gyps usw. würden beim Erwärmen leuchten, nach sehr starker Calcination aber auch durch Tageslicht nicht erregt werden; aber beide Annahmen entsprechen seinen Versuchen nicht.

374. Einen recht interessanten Bericht über fremde und eigene Untersuchungen liefert Zanotti[1]). Laurentus, Marsilius, Beccarius und Galeatius hätten 1719 gemeinsam festgestellt, dass der Bologneser Stein ein Alcali und Schwefel enthalte. Bei Beobachtungen über Leuchten betheiligen sich stets zwei Beobachter, deren einer dauernd im Dunkeln bleibt, während der andere die Belichtung usw. besorgt. Es erwies sich das Leuchten desto intensiver und länger dauernd, je stärker die Belichtung ist. So war directes Tageslicht besser als reflectirtes, dies besser als Kerzenlicht; das Licht eines Leuchtsteines erregt nicht einen anderen. — Belichtung für 1 bis 2 Secunden ist genügend, das Nachleuchten währte bis zu 30 Minuten. Es genügt noch Tageslicht, bei dem man mittleren Druck kaum lesen kann. Mehr quantitative Resultate suchen sie zu erreichen, indem sie durch eine verschiedene Anzahl Blätter Papier belichten. Nach schwacher Belichtung ist das Licht mehr weisslich, nach starker mehr röthlich. Auch im Vacuum leuchten die Steine nach Galeatius.

375. Den interessantesten Versuch macht aber Zanotti im Jahre 1713 mit Fr. Algarottus. Er will entscheiden, ob die Steine bei der Belichtung Licht aufnehmen und dasselbe Licht wieder abgeben, oder ob sie anderes, neu erzeugtes Licht aussenden.[2]) Nach Newton könne die Farbe von Strahlen nicht geändert werden; sei also die erste Annahme richtig, so müsse der Stein immer Licht von der Farbe des erregenden Lichtes geben; nach der zweiten Annahme könne die Farbe beider verschieden sein. Er belichtet nun in spectral zerlegtem Lichte einen Stein im Roth, einen im Blau: sie geben beide dasselbe weissliche Licht. Also handelt es sich nicht um aufgenommenes, sondern um Eigenlicht. Zanotti meint natürlich, die Steine brennen: „existimo partes horum lapidorum externo splendore tactas accendi, atque inde nitorem existere, qui usque eo duret, donec incendium penitus extinguatur.“ Das zeige auch der Geruch der Steine. — Zanotti betrachtet auch die leuchtenden Steine durch ein Prisma; das Bild sei nicht in die Länge gezogen; sollten sie nur einfarbiges Licht aussenden? fragt er.

Zu den eifrigsten Untersuchern der Phosphorescenz gehört der oben erwähnte Arzt Beccari. Er erzählt[3]), dass er zu einer Patientin gerufen

1) Fr. M. Zanottus, De lapide bononiensi. Comment. Bonon. 1. p. 181—205, 1748.

2) Dass der gleiche Versuch, wenn auch in roherer Form, schon von Zucchi angestellt war, ist oben (p. 606) erwähnt.

3) J. Barth. Beccari, De adamante aliisque rebus in phosphororum numerum referendis. Comment. Bonon. II, 1. p. 274—303 (1745).

worden sei, die im Dunkeln lag; diese fragte, was er Leuchtendes an der Hand habe, und es stellte sich heraus, dass der Diamant seines Ringes phosphorescirte. Nur wenige andere Diamanten zeigen das Gleiche; äusserlich sind die phosphorescenzfähigen nicht zu erkennen. Auch Kerzenlicht ist im Stande zu erregen, wenn es nicht zu weit absteht; 4 Kerzen erregen noch im doppelten Abstand. — Interessant ist die Beobachtung, dass ein schwach leuchtender Diamant erlischt, wenn er in kaltes Wasser getaucht wird, beim Erwärmen wieder leuchtet.

Die Resultate bis hierher sind 1734 in der Bologneser Akademie vorgetragen, aber erst 1745 mit den nun folgenden veröffentlicht, nachdem Beccari die Arbeiten von Du Fay (hier Fajus genannt) gelesen hat. Er bezweifelt zunächst den Schluss von Zanotti, dass es sich um Eigenlicht handle. — Dann meint er, wie Du Fay, das Leuchten der Diamanten beruhe auf Anwesenheit eines gefärbten Schwefels, auf den auch meist die Farbe der Diamanten zurückgeführt werde. Durch Entziehen dieses Schwefels oder Zufügung desselben müsse man dann einen phosphorescenzfähigen Diamant dunkel machen können oder umgekehrt. Er mischt Auripigment mit Antimon und Salmiak, bettet darin Diamanten, umkleidet das Ganze mit feuerfestem Thon und glüht. Aber es tritt keine Aenderung ein; ebensowenig wirkt Pulver des Bologneser Steins.

Dann untersucht er alle möglichen Körper auf die Fähigkeit, nach Belichtung zu phosphoresciren. Er lässt sich eine ganz dunkle Kammer bauen, in deren einer Wand ein cylindrischer drehbarer Kasten angebracht ist. So kann ein Gehülfe aussen einen Körper belichten und in den Kasten legen, der durch Drehung unmittelbar darauf vor den in der Kammer sitzenden Beobachter gebracht wird. So findet sich Leuchten bei vielen Erden, Marmor, Gyps, Kalkstein, dem ungeglühten Bologneser Stein, Isländischem Krystall; nicht bei Metallen, Salzen, Pflanzen, wohl bei Knochen, Zähnen usw. Dann untersucht er künstliche Phosphore, die meist durch Calciniren erzeugt werden, und schliesst: „Vult igitur in his phosphoris, qui igne fiant, omnem nitendi vim ab oleoso principio petendam esse, in aliis a calcario."

In zwei weiteren Abhandlungen[1]) werden die Versuche fortgesetzt. Beccari meint, die Körper könnten leuchten:

I. von selbst, wie leuchtende Thiere, faules Holz, manchmal Fleisch.
II. durch Reiben, Schlagen, Erhitzen, wie Steine, Thierhaare, Meerwasser beim Rudern.
III. durch Wärme: phorphorus smaragdinus, Edelsteine, lapis cyaneus usw.
IV. durch Luftzutritt wie der Kunkel'sche Phosphor, der von Homberg usw.

1) Jac. Barthol. Beccari, De quam plurimis phosphoris nunc primum detectis. Comment. Bonon. XII, 2. 2 p. 136—179 (1746); 2. 3 p. 498—519 (1747).

V. durch Belichtung: Bologneser und Balduin'scher Phosphor, und die vielen Substanzen, welche Du Fay und er selbst in der vorigen Abhandlung genannt hat. Dann werden von neuem alle möglichen Körper untersucht; der drehbare Kasten wird durch ein paar Vorhänge ersetzt, damit die Gegenstände schneller nach der Belichtung beobachtet werden können. Beccari findet, dass fast alle Substanzen durch Belichtung phosphorescirend werden: alle Erden und Sandarten, fast alle Gesteinsarten und Edelsteine; nur Metalle bilden eine Ausnahme; alle Pflanzentheile, wenn sie getrocknet sind, auch Früchte, Blumen, Samen, Mehl, Bohnen, Kaffee, Brod, Fleisch von Thieren, Federn usw. Das Licht wird stark bei Papier, wenn dies vorher erhitzt worden ist.

Die stark calcinirten Phosphore verlieren die Fähigkeit zu leuchten nach einiger Zeit, erhalten sie aber durch neue Calcination wieder. Wenn man sie in heissem Zustand belichtet, phosphoresciren sie nicht. — Er schliesst wieder, zum Leuchten seien zwei Bestandtheile nöthig, ein erdiger oder kalkiger und ein öliger oder schwefliger.

376. Delius[1]) berichtet, dass Quarze an einander gerieben leuchten und dabei Schwefelgeruch geben, ebenso Feuersteine. Smaragde, Hyacinth, Amethyst, Topas, Carneol zeigen unter gleichen Bedingungen kaum Licht, wohl aber, wenn man sie an einem heissen Ofen reibt. So leuchtet namentlich Smaragdfluss (wohl grüner Flussspath).

Sehr werthvolle Angaben über die Leuchtsteine macht Marggraf[2]). Zuerst bespricht er die Darstellung, wobei er nach Poterius oder Mentzel verfährt, d. h. die Steine werden gepulvert, mit Traganth kleine Kuchen gemacht, die nun calcinirt werden.

Das Pulvern der Steine könne in Mörsern aus jedem Material vorgenommen werden, nur nicht in solchen aus Eisen, wie Lemery schon angiebt; dagegen sei es entgegen dessen Angaben einerlei, woraus der Rost des Ofens bestehe. Für das Gelingen ist nöthig, dass beim Glühen die Steine die Kohlen berühren und dass freier Luftzutritt stattfindet; die hohe Temperatur allein thut es nicht.[3])

---

1) H. F. Delius, Vom Leuchten der Steine und Edelsteine. Acta physico-medica naturae curiosorum **8**. (1748)*; Crell Neues chem. Arch. **3**. p. 265—267 (1785).

2) A. S. Marggraf, Memoire concernant certaines pierres, qui par la stratification avec les charbons et la calcination, parviennent à un état, et acquièrent une force, par laquelle étant exposées un peu de tems à la lumière, elles brillent ensuite dans un lieu obscur. Hist. de l'acad. roy. d. sc. et belles lettres de Berlin, **5**. p. 56—70 (1749). Examen des parties qui constituent cette espece de pierre, qui après avoir été calcinées par le moyen des charbons, acquièrent la propriété de devenir lumineuses, quand on les expose à la lumière, avec l'exposé de la composition artificielle des pierres de cette sorte. ibid **6**. p. 144—162 (1750). Auch A. S. Marggraf's chymische Schriften, 2. Theil p. 113—115, 135—163. Berlin 1767, bei A. Wewer.

3) Die Calcination hat den Zweck, das Sulfat in Sulfid zu verwandeln; die Kohlen wirken reducirend.

Dann findet er, dass nicht der Bologneser Stein allein brauchbar ist, sondern auch deutsche Steine, und zwar schwerer Spath und Marienglas (Gyps). Nach obigem Verfahren behandelt leuchten sie besser, als die Bologneser Steine, auch jede Kerze und das Mondlicht erregen sie. Er nennt die Spathe: spaths lumineux; namentlich ein solcher aus Sachsen erwies sich sehr gut. Die Präparate geben Licht von verschiedener Farbe, ganz wie die Bologneser. Nach einiger Zeit verlieren sie die Eigenschaft, wenn man sie offen aufbewahrt; in Glasröhren luftdicht eingeschlossen aber behalten sie sie dauernd. Auch wenn die Belichtung schon vor einiger Zeit stattgefunden hat, leuchten sie noch schwach beim Erwärmen.

Die zweite Abhandlung bringt die erste brauchbare Analyse dieser „wirklichen schmelzbaren schweren Spathe“: sie bestehen aus einer Schwefelsäure und einer alcalischen Erde. Er stellt die Erde aus den Steinen her, löst sie in Salpetersäure, fällt mit Schwefelsäure, calcinirt mit Kohlen und erhält einen künstlichen Bologneser Phosphor. — Auch aus Kalk kann er künstliche Leuchtsteine herstellen: Kalkwasser wird mit Schwefelsäure behandelt, die Fällung calcinirt. Noch besser als Kalkwasser ist eine Lösung von Kalk in Salpetersäure oder Salzsäure. Statt Kalk kann man auch Kreide, Kalkspath, Stalactiten nehmen; auch kann man die Kalklösung mit Alaun fällen.

377. Die Darstellbarkeit von Phosphoren aus zahlreichen Körpern lehrt auch Wallerius[1]). Er sagt, auch bei allen Gyps-, Marmor-, und Kalkarten erhalte man Phosphorescenz, wenn sie calcinirt seien. Auch alle „ganz durchscheinenden und electrischen“ Steine, z. B. klarer Krystall, Diamant, Topas, seien wirksam, überhaupt eigentlich alle Steine; ausgenommen seien nur: Achat, Jaspis, Felsgestein (?), Flintensteine, die Steine, welche im Feuer ausdauern.

Recht amusant liest sich eine Beschreibung von Hofmann[2]). Er findet, dass gelbe Zinkblende aus Scharfenberg beim Reiben sehr stark leuchtet, und sucht nun durch Behandlung mit allen möglichen Chemicalien das Phosphoresciren zu beseitigen; aber vergeblich. Die Arbeit ist insofern von Interesse, als hier zum ersten Male die später so wichtig gewordene Zinkblende auftaucht.

378. Eine sehr einfache Darstellung künstlicher Phosphore lehrt Canton[3]): Austerschalen werden zu Pulver gebrannt, dann drei Theile davon mit 1 Theil Schwefel in einem Tiegel eingestampft und eine Stunde geglüht. Die erhaltene Masse leuchtet nach Belichtung mit Tageslicht oder einem Flaschen-

---

1) J. G. Wallerius, Mineralogie. Ins Deutsche übersetzt durch Denso, Berlin 1750, bei Nicolai.

2) Dr. Hofmann, Erfahrungen vom Leuchten der Scharfenberger Blende. Hamburgisches Magazin **5**. p. 288—306, 441—443, (1750). Hamburg bei Grund.

3) J. Canton, An easy method of making a phosphorus, that will imbibe and emit light, like the Bolognian stone; with experiments and observations. Phil. Trans. **58**. p. 337—344 (1768).

funken. — Bei Anfeuchten mit Wasser hört die Fähigkeit zu leuchten auf, Alcohol schädigt wenig, Aether gar nicht. Lange Belichtung zerstört die Phosphorescenzfähigkeit nicht, wie Lemery vom Bologneser Phosphor behauptet. Wenn man sein Pulver auf 100° erwärmt, so leuchtet es, schwächer bei einer zweiten Erwärmung. Also treibt Wärme das Licht aus; daher leuchtet der Bologneser Phosphor, wie viele angegeben haben, besser bei Erregung mit Tageslicht, als mit directem Sonnenlicht; denn in letzterem Falle treibt die gleichzeitig eintretende Erwärmung schon während der Belichtung einen Theil des Lichtes aus. Bei Annäherung einer heissen Eisenstange leuchtet das Pulver stärker, verliert aber schnell sein Licht. Auch das auf 100° erhitzte und nicht mehr leuchtende Pulver leuchtet wieder unter Einfluss des heisseren Eisens. Mit solchem kann man auch von Pulver, das sechs Monate im Dunkeln gelegen, Licht erhalten. — Man hat den aus Austerschalen und Schwefel bereiteten Phosphor Canton'schen Phosphor genannt.

379. Interessant sind die spitzfindigen Schlüsse in einem Buche von Herbert[1]). Es handelt im Wesentlichen vom Feuer, das er für einen mit dem Licht identischen Stoff hält. Von pag. 165 an wird der Bologneser Phosphor besprochen. Wenn derselbe auf die Temperatur des siedenden Oels erhitzt wird, leuchte er, auch wenn er vorher ein Jahr im Dunkeln gelegen habe, allerdings schwach, stark, wenn er vorher belichtet war. — Er will dann sehen, ob der Phosphor selbst erzeugtes Licht aussende, oder nur bei der Belichtung aufgenommenes abgebe; er nimmt natürlich das letztere an, da das Licht ein Stoff sei. Da das ausgesandte Licht röthlich ist, müsse die Phosphorescenz durch rothes Licht am stärksten erregt werden. Er wiederholt nun den Versuch von Zanotti, die Belichtung in spectralem Roth und Blau. Im ersten Fall erscheint ein schwaches weiss-grünliches Phosphorescenzlicht, im zweiten ein kräftiges röthliches; also das emittirte Licht ist immer anders gefärbt, als das erregende. Statt nun, wie Zanotti zu schliessen, das emittirte Licht sei Eigenlicht, schliesst er etwa so: Der Stein hat bei der Calcination oder sonst ein Quantum Licht aufgenommen, rothes und blaues. Aber er hat verschiedene Affinität zu den beiden Farben; fällt nun das verwandtere Licht auf, so lässt der Stein dafür das weniger verwandte los, so wie eine stärkere Säure eine schwächere austreibt. Die meisten Theilchen des Bologneser Phosphors haben nun grössere Affinität zu blauem Licht; wenn solches auffällt, phosphoresciren sie daher roth; nur wenige haben grössere Affinität zu rothem Licht, diese leuchten schwach bei Auffallen von solchem.

---

1) Jos. Herbert, Dissertatio de igne, triplicem illius statum complexa, quum fluidum elasticum est, caloremque efficit, quum motu rapidissimo a corporibus evibratus lux est, quum denique irretitus, ac velut vinctus e corporibus gignitur aut sua in libertate existens ab his absorbetur. Viennae 1763 apud J. Th. de Trattnern. 8°, 178 pp.

380. Kurz vorher hatte Beccaria[1]) aus Turin über den Canton'schen Phosphor ähnliche Versuche gemacht, mit dem entgegengesetzten Resultat: er bringt ihn in Büchsen aus Metall, in deren Deckel farbige Gläser eingesetzt sind. Dann soll der Phosphor jedesmal in der Farbe des betreffenden Glases phosphoresciren, nach Beccaria ein Beweis, dass nur eingesaugtes Licht ausgestrahlt wird.

Zum entgegengesetzten Resultat bei dem identischen Versuch kommt Wilson[2]): Das Phosphorescenzlicht ist immer das gleiche, unter welchem Glase man auch belichtet haben mag[3]). — Das Buch von Wilson enthält noch sonst viele alte und neue Versuche. Erhitztes Papier phosphorescirt gut, wie Beccari fand; wenn es aber während des Leuchtens wieder erhitzt wird, hört das Leuchten auf. Er bemerkt, dass erhitztes Oel leuchte (pag. 9). Zucker kann durch passendes Erhitzen zu einem guten Phosphor gemacht werden; Zucker leuchtet auch beim Brechen und Stossen. Einige Edelsteine leuchten, andere nicht. Kalk, Flintsteine, Flussspath in heisses Wasser getaucht verlieren ihr Licht viel schneller; nicht leuchtend erwärmt leuchten sie. — Borax mit Kalk calcinirt giebt einen guten Phosphor. — Bernstein erhitzt sendet rothes Licht aus. — Dann glüht er Austerschalen mit allen möglichen Körpern: Metallsalzen, Metallen, Schwefel, Pottasche, Säuren, Kohle, Preussisch Blau, Oelen, Fetten, Fischköpfen usw. Immer erhält er Phosphore, die an verschiedenen Stellen verschiedene Farben aussenden, Roth, Gelb, Grün, Blau, ohne dass er die Bedingungen aufklären kann. Er meint, die Farbe hänge ab von der Menge Phlogiston, welche die Schalen beim Calciniren vom Zusatz aufgenommen haben; das rothe Licht entspreche einem Maximalgehalt an Phlogiston. — Eine Kerze in 8 bis 10 Fuss Entfernung wirkt schon schwach erregend auf seine Phosphore.

381. Euler hatte die Theorie aufgestellt, die kleinsten Theilchen der Körper seien bestimmter Schwingungen fähig. Wird der Körper von Licht gleicher Schwingungszahl getroffen, so gerathen die Theilchen in Mitschwingen und senden dasselbe Licht aus. Nun hat Wilson gefunden, dass z. B. die roth leuchtenden Phosphore am besten unter violetter Bestrahlung erregt werden; mit Recht fühlt Euler[4]) dadurch seine Theorie gefährdet und sucht sie zu vertheidigen. Er meint violettes Licht könne nie rothe Schwingungen erregen, wohl aber könne es in dem Körper einen Spannungszustand hervorrufen. Hört die Belichtung und damit die Spannung auf, so können die Theilchen dadurch in Schwingungen gerathen, die je nach der Natur des

1) J. B. Beccaria, Letter to Mr. John Canton, on his new Phosphorus receiving several colours, and only emitting the same. Phil. Trans. 61. p. 212 (1771). Dieser Beccaria aus Turin ist nicht zu verwechseln mit dem oben vielgenannten Beccari oder Beccarius.

2) B. Wilson, A series of experiments relating to phosphori and the prismatic colours they are found to exhibit in the dark. London 1775. 92 pp.

3) Siehe auch B. Wilson, Lettre. Rozier Observations sur la physique. 15. p. 92—98 (1780).

4) L. Euler, Réflexions sur quelques nouvelles expériences optiques, communiquées à l'Académie des sciences par Mr. Wilson. Acta acad. scient. imp. Petropol. 1777, I. p. 71—77.

Körpers längere oder kürzere Zeit dauern können; es sind aber die dem Körper eigenthümlichen Schwingungen, also in unserem Fall rothes Licht.

382. Auch Krafft[1]) wiederholt die Versuche von Beccaria mit spectral zerlegtem Licht; es findet sich aber stets Phosphorescenzlicht derselben Farbe. Dasselbe theilt de Magellan[2]) mit; auch Bourriot habe Beccaria nicht bestätigen können, und nach einem Briefe fange letzterer jetzt selbst an der Richtigkeit seiner Versuche zu zweifeln an. Dagegen habe ihm Allamand in Leyden gesagt, dass er mit Bologneser Phosphor die Farbe der Gläser erhalten habe. — Der Versuch ist später noch sehr oft, immer mit negativem Erfolge, wiederholt worden, z. B. von Scherer[3]), Grotthus[4]) Osann[5]).

Grosser[6]) macht Versuche über die Wirkung verschiedenfarbigen Lichtes auf phosphorescenzfähige Diamanten; er findet, dass sie immer das gleiche Licht aussenden, schwach nach Belichtung im rothen Theil des Spectrums oder unter rothem Glas, stark in blauen Strahlen.

Gegen die Versuche von Beccaria und Du Fay (1735) wendet er mit Recht ein, dass farbige Gläser verschiedene Farben durchlassen, die Versuche also unrein seien. — Das Buch behandelt nur Diamanten; es wird gezeigt, dass sie auch im Vacuum leuchten, dass sie erregt werden können auch durch Erwärmung oder durch electrische Funken. Nur einzelne Diamanten leuchten, ganz gleich gefärbte andere nicht; vergeblich versucht er sie durch Erhitzen phosphorescenzfähig zu machen. Dann findet er, dass Erhitzen in Borax einen Diamant phosphorescirend macht, und meint, es seien Salze nöthig; aber Glühen mit Steinsalz wirkt nicht.

383. Scheele[7]) will sehen, ob der durch starke Erhitzung seiner Phosphorescenzfähigkeit beraubte Flussspath in seiner chemischen Zusammensetzung verändert worden sei; allein er findet nichts.

Eben war die Beobachtung erwähnt, dass erhitzte Oele leuchten; mit dieser Erscheinung beschäftigt sich van Marum[8]). Er findet Leuchten bei Leinöl, Rüböl, Hanfsamenöl, Olivenöl, Rinder-, Schaf-, Schweinefett, Butter, Thran, Wachs, nicht bei Terpentinöl und Hirschhornöl. Es sind mindestens

---

1) W. L. Krafft, Expérience sur le phosphore sulphuréocalcaire de Mr. Canton, Acta acad. scient. imp. Petropol. 1777. I. p. 77—79.

2) de Magellan, Sur une expérience faite avec le phosphore. Rozier Observ. s. l. phys. 9. p. 153—155 (1877).

3) Scherer, Gren's Neues J. d. Phys. 1. p. 319—330 (1795).

4) Osann, Kastner Arch. f. d. ges. Naturlehre. 5. p. 88—107 (1825).

5) Th. v. Grotthuss, Schweigger J. 14. p. 133—192 (1815).

6) M. de Grosser, Phosphorescentia adamantum novis experimentis illustrata. Viennae 1777 apud J. Th. de Trattnern. 8°, 31 pp.

7) C. W. Scheele, Untersuchung des Flussspathes und dessen Säure. Crell chem. J. 2. p. 192—203 (1779), nach. Ber. d. Schwed. Acad. 33. p. 122. *

8) M. van Marum, Neue Wahrnehmungen über das Leuchten der fetten Oele und ähnlicher Substanzen. Crell, Die neuesten Entdeckungen in der Chemie. 7. p. 186—191 (1782). Auszug aus Verhandl. Maatsch. Haarlem. 16. p. 271 (1776). *

100° Fahrenheit nöthig, die Helligkeit nimmt zu bis 450°. Es handelt sich hier wohl sicher um einen Oxydationsvorgang.

384. Etwa aus der gleichen Zeit stammt eine neue Theorie der Phosphore: Macquer[1]) in seinem chemischen Wörterbuch sagt, Säuren, namentlich Schwefel- und Salpetersäure, „haben viel Verwandtschaft mit dem Brennbaren, und machen, wenn sie mit diesem Grundstoffe vereinigt werden, solche Gemische, welche die Eigenschaft des Schwefels oder des Phosphors besitzen." Beim Calciniren „vereinigt sich die Säure der Steine mit dem Brennbaren der Kohlen." Das Leuchten ist eine schwache Verbrennung.

Wieder eine andere Auffassung vertritt Marchetti[2]). Bologneser Stein enthalte eine schwere Erde und Schwefelsäure, daneben aber auch etwas Schwefelleber, und diese sei der Grund des Phosphorescirens. Er stellt Phosphore aus Eierschalen, Knochen, Austerschalen, Korallen, Sepien, auch aus Thon, Kalk, Marmor usw. mit Schwefelsäure her, aber in allen findet er auch Spuren von Schwefelleber. Ebenso erhält er Phosphor aus Glaubersalz, Borax, Vitriol, vegetabilischen Aschen, aus „metallischen Kalken" von Eisen, Blei, Zink, Kupfer, Antimon mit Schwefelsäure. Sie leuchten in den verschiedensten Farben. Du Fay habe behauptet, auch andere Säuren, als Schwefelsäure seien brauchbar; das sei aber falsch, wenn sie ganz frei von Schwefelleber seien. Es ist ihm zweifellos, dass die Phosphore nicht aufgenommenes Licht abgeben, sondern eigenes erzeugen, dass sie brennen. Da nun aber Schwefelleber nicht brennt, woher kommt das Licht? die Schwefelleber enthalte ein Fluidum, welches leicht brennt; man nenne es gas hepaticum oder aer faetens sulphuris; es rieche wie faule Eier und mache Metallkalke schwarz. — Danach soll also die Phosphorescenz auf Verbrennen von Schwefelwasserstoff beruhen!

385. Morozzo[3]) untersucht Leuchten des Bologneser Phosphors in verschiedenen Gasen, kommt aber zu ganz falschen Schlüssen. Er meint, derselbe leuchte gut nur in dephlogistisirter Luft, — wie alle brennbaren Körper; auch würden die Gase durch Verweilen von Bologneser Phosphor in ihnen verändert, usw. — Aehnliche Vorstellungen scheint auch Volta[4]) gehabt zu haben. Er schreibt 1776 an Priestley: „Ich weiss nicht, ob sie die Wirkung des Bononischen Phosphors auf die Luft versucht haben. Er macht sie im höchsten Grade phlogistisch, und verursacht eine sehr schnelle

1) P. J. Macquer, Chymisches Wörterbuch. 3. p. 781—798. Leipzig 1781 bei Weidmann's Erben. Nach dem Französischen, 2. Aufl. 1778, übersetzt von Leonhardi.

2) J. Marchetti, De phosphoris quibusdam, ac praesertim de Bononiensi. (Gelesen 1786.) Commen. Bonon. 7. p. 25—27, 289—300 (1791).

3) Conte C. L. Morozzo, Sopra alcuni fenomeni de' fosfori bolognesi ne' differenti fluidi aeriformi. Mem. di matemat. e fisica della soc. Italiana. 3. p. 420—438 (1786). — Morozzo erwähnt hier ein Buch über Bologneser Phosphor von Camillo Galvani, über dessen Existenz ich sonst nichts habe finden können.

4) A. Volta, Schreiben an Priestley in: J. Priestley, Versuche und Beobachtungen über verschiedene Gattungen der Luft. Aus d. Englischen. Wien u. Leipzig bei Gräffer 1780. Bd. 3, Anhang, p. 21—23.

und ganz erstaunliche Verminderung derselben; zu dieser Absicht aber muss der Phosphorus sehr gut, und die Witterung nicht zu kalt sein." — Volta hat wahrscheinlich Wirkungen der Adsorption beobachtet.

386. Eine interessante Abhandlung liefert Wedgwood[1]), in welcher er die Lichtaussendung der Körper bei Erhitzen unter Rothglut und beim Reiben untersucht. Er streut im Dunkeln die Körper als Pulver auf eine Eisenplatte, die gerade nicht sichtbar glüht, und findet, dass fast alle Licht aussenden[2]). Er giebt eine lange Liste, welche mit den am besten leuchtenden Körpern beginnt; ich will Einiges davon anführen: 1. Ein besonderer blauer Flussspath. 2. Schwarzer und grauer Marmor, gewöhnlicher blauer Flussspath, rother Feldspath. 3. Diamant, orientalischer Rubin, Baryte, Kreide, Isländer Spath, Seemuscheln ... — 5. Metalle, Salze, Papier, Leinen, Wolle, altes Holz. 6. Oele, Wachs, Spermaceti, Butter. — Das Licht sei meist farblos, aber in einzelnen Fällen auch deutlich gefärbt, so bei 1 grün, bei Marmor roth oder orange, bei „Cornish moorstone" blau, bei Rubin roth u. s. w. — Die Körper geben auch Licht, wenn sie in kochende Schwefelsäure oder kochendes Oel geworfen werden. — Bei einer ersten Erhitzung der Körper ist das Licht am stärksten, aber auch bei beliebig häufiger Wiederholung ist etwas vorhanden. — Bei den Oelen handle es sich wahrscheinlich um eine Art wirklicher Verbrennung.

Dann folgt Lichtaussendung beim Reiben der Körper. Von älteren Versuchen erwähnt Wedgwood die von Hauksbee 1705, der bei Reiben von Glas auf Glas Licht gesehen habe, und von Hofmann, der rothe Blende und Feldspath an einander gerieben habe. Pott fand Licht bei Flintsteinen, Krystall, Porzellan, Razumowski[3]) bei Quarz und Glas. — Er selbst reibt immer zwei Stücke des gleichen Körpers an einander, und findet, dass fast alle Licht zeigen, dessen Farbe weisslich oder röthlich bis dunkelroth ist. Aus der langen Liste führe ich an: Bergkrystall, Diamant, Quarz, Achat, Feldspath, Rubin, Topas, Saphir, Glas, Porzellan, Glimmer u. s. w. — Ein an einen umlaufenden Schleifstein gehaltenes Stück Achat oder Glas sandte rothes Licht aus, bei schnellerer Rotation weisses; dabei tritt aber auch Erhitzung ein, die beim Glas z. B. bis zum Schmelzen führt. Wedgwood meint, das Licht beim Reiben sei immer nur Folge von hoher lokaler Erhitzung, obgleich das Leuchten auch bei Reiben unter Wasser auftritt.

387. Eine Specialuntersuchung über die Erregung durch electrische

---

1) Th. Wedgwood, Experiments and observations on the production of light from different bodies, by heat and by attrition. Phil. Trans. 1792. p. 28—47, 270—282.

2) Es wird erwähnt, dass Keysler das Leuchten erhitzten Marienglases, Delamétherie dasselbe hei mancheu neutralen Salzen und Kalkerden beobachtet habe. Citate giebt Wedgwood nicht.

3) G. de Razumowski, Sur le phosphorisme des corps du règne minéral par le frottement. Mém. soc. scienc. phys. de Lausanne ? (1787).*

Funken führt Kortum[1]) durch. Ueber alle möglichen Substanzen lässt er Flaschenfunken schlagen und beobachtet, ob sie nachher im Dunkeln leuchten. Er findet, dass jeder Körper, der reagirt, zunächst Licht von besonderer Farbe giebt, dann aber alle „blasses“ Licht aussenden. Vegetabilische und thierische Stoffe müssen vollkommen trocken sein; dann aber gehören die mehlgebenden Kerne von Baumfrüchten, die Wurzeln fast aller Küchengewächse und die Samen der Hülsenfrüchte zu den besten Phosphoren. — Geringe Calcination erhöht bei vielen Körpern die Phosphorescenz erheblich. — Das Leuchten zeigt sich in sauerstofffreier Luft ebensogut, wie in gewöhnlicher. — Die Phosphorescenz wird nur durch das Licht des Funkens bedingt, nicht durch eine besondere Wirkung der Electricität. — Kortum giebt dann eine lange Liste, in welcher für 168 Stoffe Angaben über die Helligkeit, die Farbe und Dauer des Leuchtens u. s. w. gemacht werden. Darunter finden sich z. B. Eierschalen, Elfenbein, Knochen, Wachs, Käse, Tischlerleim, Seide, Wolle, Baumwolle, Leinen, Papier, Holz, Gummi arabicum, Stärke, Rosskastanien (Querschnitt), Kartoffeln, weisse Rübe, Meerrettig, Mandel, Haselnuss, Bohnen, Erbsen u. s. w. Auch Eis phosphorescirt, Wasser nicht. Unter Körpern, bei denen durch den Funken Phosphorescenz nicht angeregt wird, führt er an: Flaschenglas, Porzellan, Fayance, alle Metalle, Schwefel, Harze, Siegellack, frisches Holz, Butter, Fette, Braunstein, Bernstein, Achat, Turmalin u. s. w.

388. Schliesslich seien noch einige weniger bedeutende Abhandlungen aus dem 18. Jahrhundert erwähnt: Pott[2]) nennt als Substanzen, die bei Erhitzung phosphoresciren: Flussspath, Kalkspath, Topas, Quarz. Priestley[3]) stellt eine Reihe älterer Beobachtungen und Erklärungen zusammen. de Luc[4]) macht wunderliche Versuche, die Phosphorescenz zu erklären: für den Canton'schen Phosphor sagt er z. B.: „Ich glaube, dass die Sonnenstrahlen die verkalkten (d. h. calcinirten) Austernschalen zu einer phosphorischen Zersetzung vorbereiten, bei der sie gewisse Klassen von Lichttheilchen fahren lassen.“ — Auch Scheele[5]) macht Erklärungsversuche. Er sagt: „Es ist nicht zu zweifeln, dass in dem Kalk, dem Flussspathe und mehreren Steinarten etwas Phlogiston sich aufhält. Wenn nun solche Steine entweder durch das Reiben oder durch die Hitze erhitzet werden, so verbindet sich das Phlogiston mit dieser

1) K. Kortum, Resultate einer Reihe electrischer Versuche, in der Absicht angestellt, die phosphorische Eigenschaft verschiedener Körper zu beobachten. Lichtenberg-Voigt, Magazin für d. Neueste a. d. Physik u. Naturgesch. 9, 2. p. 1—44 (1794).

2) J. H. Pott, Chymische Untersuchungen, welche fürnehmlich von der Litheogeognosia oder Erkäntniss und Bearbeitung der gemeinen einfacheren Steine und Erden, ingleichen von Feuer und Licht handeln. 2. Aufl. Berlin bei Voss 1757 (erste Aufl. 1746). Siehe: Fortsetzung p 39 ff.

3) J. Priestley, The history and present state of discoveries relating to vision, light and colours. London 1772 bei J. Johnson. Vol. 1. p. 360—383.

4) J. A. de Luc, Nouvelles idées sur la météorologie. 2 Bde. 8°. Paris 1787. Deutsche Uebersetzung Berlin bei Nicolai 1787. Siehe Bd. 1. p. 97—100.

5) C. W. Scheele, Sämmtliche physische und chemische Werke, in deutscher Sprache herausgegeben von Hermbstädt. Berlin bei Rottmann 1793. In Band 1: Chemische Abhandlung über Luft und Feuer 1777. Siehe p. 177 ff.

Hitze, und folglich bekommt die Feuerluft mehr Phlogiston." — „Was den Balduin'schen und bononischen Phosphor betrifft, so ist wohl das wahrscheinlichste, dass diese Körper Licht von der Sonne oder dem Feuer anziehen. Die Ursache kann ich nicht anders suchen, als in einer gewissen Grösse der zartesten Oeffnungen, in welche die Lichttheilchen eindringen, und von der Materie der Körper nicht sehr fest angezogen werden, wozu die in diesen Körpern vorhandene Salpetersäure oder der Schwefel etwas beitragen können. Die Wärme, welche nothwendig etwas gröber, als das mit mehrerem Phlogiston so sehr elastisch gemachte Licht sein muss, dringet in selbige ein, weil sie wegen mehrerer Dichtigkeit stärker angezogen wird, und treibt demnach das Licht wieder aus. Je mehr Wärme auf einmal in diese zarten Röhrchen eindringet, je geschwinder wird das Licht ausgestossen, und je heller leuchtet der Phosphor. Daher sehe ich die Ursache, warum diese Phosphori, wenn ich sie etwas erhitzt habe, das Licht nicht anziehen, solange sie heiss sind, weil alsdann die besonderen Oeffnungen von der Hitze angefüllt sind."

Crell [1]) beschreibt unbedeutende Versuche mit Flussspathen. Pallas [2]) erhält aus Catherinenburg Flussspathe, die sehr stark leuchten, wenn sie erwärmt werden; schon die Wärme der Hand genügt. Sie sind violett gefärbt, besitzen aber grüne Adern, und diese sind besonders leuchtend. Bei mässiger Temperatur ist das Licht grün, bei höherer türkisblau. Thomson [3]) findet, dass alle Kalksteine aus der Gegend von Castellamare bei Erhitzung phosphoresciren, nicht beim Reiben. — Mit Kalksteinen beschäftigt sich auch Dolomieu [4]): Er findet in Tirol Kalkstein, den nach ihm benannten Dolomit, der mit Säuren kaum aufbrause, und die Eigenschaft besitzt, geschlagen, gerieben oder gekratzt zu leuchten. Die Stärke der Eigenschaft sei sehr verschieden bei verschiedenen Exemplaren, bei manchen genüge es, mit einer Feder darüber zu fahren, um einen leuchtenden Strich zu sehen. Auch einige Marmorarten, die er in Rom gefunden hat, widerstehen der Säure und phosphoresciren. Das Licht ist dasselbe, wie bei phosphorescirender Blende oder bei Quarz; aber der Dolomit giebt dabei nicht den eigenthümlichen Geruch, wie die letzteren.

389. Saussure [5]) untersucht ebenfalls Kalksteine und speciell den Dolomit. Derselbe zeige beim Zusammenschlagen Phosphorescenz; verschiedene Stücke verhalten sich verschieden. Die Wirkung scheint nicht von der

1) L. v. Crell, Nachricht von einem neuen Flussspath (Pyrosmaragd), nebst einigen Versuchen mit mehreren Flussspatharten. Crell J. 1795. I. p. 534—536.

2) P. S. Pallas, Sur le spath de Cathérinenbourg. Nova acta acad. sc. imp. Petropol. 1. p. 157—158 (1787).

3) Thomson, Ueber den weissen Marmor des Vesuvs. Crell chem. Annal. 1. p. 267 bis 273 (1798).

4) Déodat de Dolomieu, Sur un genre de pierres calcaires très-peu effervescentes avec les acides, et phosphorescentes par la collision. Rozier Observ. sur la phys. 39. p. 3—10 (1791).

5) H. B. de Saussure, Analyse de la dolomie. Rozier Observ. sur la phys. 40. p. 161—173 (1792).

Härte abzuhängen, sondern von der Structur; die Stücke mit gröberem, loserem Korn scheinen günstiger zu sein. — Dolomit gepulvert auf eine heisse Platte gestreut leuchtet schön, ohne Geruch; die Helligkeit ist etwa ebenso gross wie bei Kreide, die Farbe aber orangeroth, während sie bei Kreide und Flussspath bläulich-weiss sei. Aber dies Licht ist nur bei der ersten Erhitzung zu erhalten; eine Bestrahlung durch Sonnenlicht giebt die Eigenschaft nicht wieder. Durch Kochen des Steins in Wasser geht die Phosphorescenzfähigkeit nicht verloren.

Auch Saussure giebt nun eine Theorie: „Je crois qu' on peut distinguer dans les pierres calcaires trois genres de phosphorescence par le contact d'un corps chaud. Le premier paroît être l'effet de la combustion à l'air libre du soufre ou du foie de soufre que la pierre contient. On distingue cet effet des suivans, parce qu'il est le seul qui requière la présence de l'air extérieur. — Le second paroît être le résultat d'une simple imbibition de lumière; il a lieu toutes les fois qu'on y a exposé la substance à laquelle il appartient. Tous les corps participent plus ou moins à cette propriété, elle est très-frappante dans certains diamans et dans quelques substances préparées à cette fin par la calcination. — Le troisième ne peut se manifester qu'une seule fois dans le même corps, mais il a lieu sans le contact de l'air extérieur, comme dans l'eau, dans le vide, et dans l'intérieur même de la pierre: telle est la phosphorescence du spath-fluor et de plusieurs pierres calcaires." Diese dritte Art der Phosphorescenz „est due à la lumière qui se dégage de l'acide qu'elle contient dans l'acte de sa combinaison par la voie sèche avec la substance inflammable ou avec la chaux métallique plus ou moins désoxygénée qui lui est unie et qui est un excès par la voie humide."

Er meint dann, namentlich Salzsäure sei wirksam, aber nur, wenn die Substanzen nicht rein seien, wenn z. B. Eisen zugegen sei; auch Flussspath phosphorescire desto besser, je dunkler er gefärbt sei, während der Farbstoff, — nach Scheele namentlich Eisen, — nicht eigentlich zum Mineral gehöre. Da beim Glühen die Farbe und die Phosphorescenzfähigkeit verloren gehen, so finde wahrscheinlich eine chemische Aenderung statt. — Die Phosphorescenz beim Schlagen werde je nach den Substanzen identisch sein mit der durch Erwärmen oder auch nicht.

Einige werthlose Bemerkungen über Phosphorescenz finden sich in einem Buche von Marne [1]).

390. De Lamanon [2]) meint, die Funken, welche man beim Schlagen von Quarz, Chalcedon, Kieseln u. s. w. erhält, beruhten auf wirklichem Verbrennen dieser Körper; sie müssen also ebenso wie der Diamant zu den brenn-

1) N. H. Marne, Ueber Feuer, Licht und Wärme. Berlin u. Leipzig bei Decker 1787. 8°, 274 pp. Siehe p. 228—229.

2) De Lamanon, Sur la combustion du quartz, du crystal de roche et des pierres qui leur sont analogues. Rozier Observ. s. l. phys. **27**. p. 66—69 (1785).

baren Stoffen gezählt werden. — Gillet-Laumont[1]) untersucht im Anschluss an Dolomie die Phosphorescenz von Kalken beim Reiben, Kratzen, Schlagen, findet viele, die leuchten, andere die es nicht thun. Schmidt[2]) sagt, Quarze und Edelsteine, an einander gerieben, phosphoresciren und geben einen brenzlichen Geruch; das rühre vom Freiwerden von „Stickluft" her. — Scherer[3]) wiederholt die Versuche von Beccaria. Wenn man über Canton'schen Phosphor Salzsäure giesst, so leuchtet er, — zweifellos handelt es sich um Thermophosphorescenz. — Davy[4]) bemerkt, dass gewisse Pflanzenstengel an einander gerieben leuchten, und findet, dass das davon herrühre, dass sie in ihrer Epidermis grosse Mengen von Kieselsäure ausscheiden. — Dann[5]) macht er Versuche über Phosphorescenz beim Zusammenschlagen von Körpern. In einer Atmosphäre von Kohlensäure leuchten: Flussspath, phosphorsaurer Kalk, Zucker, *Sr*- und *Ba*-Sulfat, Glas, *Ca*-Sulfat und -Carbonat. — Ferner glüht er diese Körper, lässt sie in der Sonne abkühlen, legt sie dann auf erhitztes Eisen; dabei leuchten nur *Ca*-Sulfat und -Carbonat. — Davy sagt, alle diese Körper seien Nichtleiter der Electricität, würden beim Reiben electrisch; daher sei vielleicht alles Licht, welches beim Reiben auftritt, electrischer Natur.

391. Damit dürften alle wesentlichen Arbeiten über Phosphorescenz aus dem 18. Jahrhundert erwähnt sein. Wie man sieht, ist der Fortschritt, den dies Jahrhundert gebracht hat, nicht sehr bedeutend. Zwar hat man die früher nur an sehr wenigen Substanzen beobachtete Erscheinung als eine nahezu allen Körpern, wenn auch in sehr schwachem Grade, gemeinsame erkannt, der Canton'sche Phosphor ist als ein relativ leicht zu erhaltendes Präparat erfunden worden, man hat nicht nur roth, sondern in allen Farben leuchtende Phosphore dargestellt. Aber die Bedingungen und das Wesen der Erscheinung sind noch genau ebenso unklar, wie 100 Jahre früher. Für eine Menge Thatsachen, die später in den Vordergrund treten, findet man die ersten Keime, so die Erregung durch Funken, das Auftreten verschiedener Farben, die Erregung durch verschiedenfarbiges Licht; aber aus keiner dieser Beobachtungen sind richtige Schlüsse gezogen worden.

1) Gillet-Laumont, Sur quelques propriétés des pierres calcaires, relativement à leur effervescence et leur phosphorescence. Rozier Observ. s. l. phys. **40**. p. 97—101 (1791).

2) G. G. Schmidt, Chemische Untersuchung über den phosphorescirenden Bestandtheil des Quarzes, nebst Versuchen über die Verwandlung des Wassers in Stickluft beim Durchgang durch glühenden Thon und Quarz. Gren's Neues J. d. Phys. **1**. p. 297—318 (1795).

3) A. A. Scherer, Ueber das Leuchten des Phosphors und der kalkerdigen Schwefelleber, über die Krystallisirung des ätzenden feuerbeständigen Alkalis, und andere physikalisch-chemische Gegenstände. Gren's Neues J. d. Phys. **1**. p. 319—330 (1795).

4) Sir H. Davy, Experiments and observations on the silex composing the epidermis or external bark, and contained in other parts of certain vegetables. Nicholson J. **3**. p. 55—59 (1800); Delamétherie J. de phys. **49**. p. 202—206 (1799).

5) Sir H. Davy, Nicholson J. **3**. p. 515—518 (1800); Gilbert Ann. **6**. p. 105—115 (1800). — Davy erwähnt hier eine mir nicht zugängliche Arbeit von sich: Th. Beddoes, Contributions to physical and medical knowledge, principally from the west of England. Bristol 1799. p. 1—147.

392. Aus dem 19. Jahrhundert seien zuerst einige kleinere Notizen erwähnt. Hulme, der sich vorher[1]) mit der Untersuchung leuchtender Fische beschäftigt hatte, macht auch einige Versuche[2]) mit Canton'schem Phosphor. Er bemerkt, dass schon die Wärme der Hand das Licht steigere, noch mehr eine Erwärmung auf 120° oder höher. Dem starken Aufleuchten folgt ein schnelles Verlöschen. Noch 10 Tage nach der Belichtung erfolge Leuchten bei Aufstreuen auf eine heisse Platte. — Wird belichteter Phosphor auf — 20° abgekühlt, so leuchtet er nicht mehr, wohl aber beim Erwärmen.

Brugnatelli[3]) meint, Licht komme in den Körpern in drei Zuständen vor: 1. chemisch gebunden; 2. nur angehäuft, mechanisch gehalten, unsichtbar; 3. ebenso, aber sichtbar. Im ersten Falle werde es frei bei Erhitzen, noch unter Rothgluth; das zeige sich z. B. bei schwarzem Braunsteinkalk, Quecksilberchlorat, grauem Quecksilberkalk, grauem Spiessglaskalk, allen kalkigen Salzen, Flussspath, Magnesia, schwefelsaurem Ammoniak, kohlensaurem Kali, Zucker, Milchzucker; auch bei Oelen und Fetten. Zur Freimachung des nach 2. gebundenen Lichtes genüge blosse Annäherung der Theile, wobei das Licht gleichsam ausgepresst wird. Beispiele dafür seien: das Leuchten des Barometers, das Licht beim Krystallisiren, das Phosphoresciren des Meerwassers, Zucker, Cremor tartari, Alaun, Quarz beim Schlagen, leuchtende Pflanzen. — Zu 3. rechnet er die „Lichtsauger": Diamant, Blenden, Karfunkel, Lasurstein, Bologneser und Balduin'schen Phosphor, das Auge von Hyäne und Katze, phosphorescirende Thiere.

Auch Corradori[4]) meint, Johanniswürmchen und faules Holz seien Lichtsauger, Phosphore.

Daubuisson[5]) theilt mit, nach Werner gebe es keine phosphorescirenden Diamanten. Dagegen bemerkt ein M. L. P.[6]), verschiedene Exemplare verhielten sich sehr verschieden; beim Reiben mit einer Bürste würden sie jedenfalls leuchtend, wenn auch nur sehr kurze Zeit.

Englefield[7]) sagt, dass er auf Veranlassung Davy's die Wirkung verschiedenfarbigen Lichtes auf Canton'schen Phosphor untersucht habe; er findet, — wie schon so viele Vorgänger, — dass rothes schwach errege, blaues viel stärker, das eben entdeckte ultraviolette wahrscheinlich noch besser.

---

1) N. Hulme, Experiments and observations on the light which is spontaneously emitted, with some degree of permanency, from various bodies. Phil. Trans. 1800. **I.** p. 161—187.

2) N. Hulme, A continuation of the experiments and observations on the light which is spontaneously emitted from various bodies; with some experiments and observations on solar light, when imbibed by Canton's phosphorus. Phil. Trans. 1801. **II.** p. 403—426.

3) L. G. Brugnatelli, Annali di chimica. **13.** No. 13 (1897)*; Gilbert Ann. **4.** p. 438 bis 442 (1800).

4) Corradori, Annali di chimica. **15.** No. 18*; Gilbert Ann. **4.** p. 442 (1800).

5) J. F. Daubuisson, Lettre: extrait du cours verbal d'orictognosie de M. Werner. Delamétherie J. de phys. **54.** p. 414—420 (1802).

6) M. L. P., Sur la phosphorescence du diamant. Delamétherie J. de phys. **55.** p. 60 bis 61 (1802).

7) H. C. Englefield, Experiments on the separation of light and heat by refraction. Proc. Roy. Instit. **1.** p. 202—208 (1802); Gilbert Ann. **12.** p. 399—408 (1803).

Wünsch[1]) macht die gleiche Angabe.

393. Etwas wichtiges Neues liefert eine Abhandlung von Ritter[2]). Nach ihm ist jede Phosphorescenz eine Art Verbrennung, eine Oxydation. Ferner hat er schon früher die Ansicht vertreten, die kurzen Wellenlängen wirkten reducirend, die langen oxydirend; Belichtung mit violettem Licht reducire also, und mache den Körper zu neuer Oxydation, zur Phosphorescenz geeignet; noch stärker wirke Ultraviolett. Dem entspreche die Thatsache, dass rothes und ultrarothes Licht die Phosphorescenz vernichte oder wenigstens sehr schwäche. — Dieselbe wichtige Bemerkung macht kurz darauf Seebeck[3]) in einem Aufsatz, der von Göthe in seiner Farbenlehre abgedruckt ist. Seebeck findet, dass die Erregung verschiedener Phosphore aus *Ba, Sr, Ca* am stärksten im Violett und Ultraviolett, etwas schwächer im Blau, dann abnehmend bis zum Roth sei, wenn man den Phosphor dem Spectrum aussetze, oder unter farbigen Gläsern belichte. Wenn vorher belichteter Phosphor unter einem rothgelben Glase belichtet wurde, so hörte das Leuchten sehr schnell auf, in 1 bis 2 Minuten, während es ohne das rothe Licht 10 Minuten anhielt. Noch deutlicher wurde die auslöschende Wirkung, als man das rothe Licht durch eine Linse concentrirte. — Dann bespricht Seebeck ziemlich ausführlich die Versuche von Beccaria, Wilson u. s. w., über die angebliche Abhängigkeit der Phosphorescenzfarbe von der des erregenden Lichtes. — Es ist mir nicht bekannt, aus welchem Jahre diese Arbeit von Seebeck stammt; jedenfalls ist sie nach der von Ritter geschrieben, da er diesen erwähnt.

394. Interessant sind auch Versuche von John[4]); er stellt Canton'schen Phosphor her, also Calciumsulfid, dann Bologneser oder Bariumsulfid; er lasse sich aus jedem reinen Baryumsulfat, auch aus künstlich hergestelltem, gewinnen, leuchte immer röthlich-violett. Während dies schon Marggraff bekannt war, ist ganz neu die Angabe, dass sich auch Strontiumsalze zur Herstellung von Leuchtsteinen eignen; sie geben Licht von sanft himmelblauer Farbe. — Versuche über Belichtung mit verschiedenfarbigen Strahlen ergeben nichts Neues.

Severgin[5]) meldet, dass Kalksteine von Sanara und Katharinenburg erhitzt starkes grünes Licht aussenden.

Nach diesen Bemerkungen wende ich mich zu sehr umfangreichen experimentellen Untersuchungen von zwei Forschern: Dessaignes und Hein-

1) C. E. Wünsch, Versuche über die vermeinte Sonderung des Lichts der Sonnenstrahlen von der Wärme derselben. Magazin der Ges. d. naturforsch. Freunde zu Berlin. **1.** p. 185—207 (1807); Gehlen J. **6.** p. 597—632 (1803).

2) J. W. Ritter, Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung des Herrn Wünsch. Gehlen J. **6.** p. 633—719 (1803).

3) Th. J. Seebeck, in Göthe: Zur Farbenlehre. Bd. 4. p. 322—344 der Weimarer Ausgabe, Weimar bei Böhlau.

4) J. F. John, Bemerkungen über die Lichtmagnete. Gilbert Ann. **55.** p. 453—460 (1817)

5) B. Severgin, Pierre calcaire phosphorique des environs de Sanara et de Catherinebourg. Nova acta acad. sc. imp. Petropol. **14.** (1805).

rich, die durch eine Preisfrage der Pariser Academie angeregt sind; ersterer erhielt den Preis. Die Frage war von Haüy veranlasst worden, der selbst die Lichtaussendung beim Erhitzen als Characteristicum für Mineralien studirt hatte. Er fand[1]) Leuchten nur in wenigen Fällen, nämlich bei Flussspath, Isländischem Spath, Arragonit, Kalkphosphat, Grammatit, Baryumcarbonat, Strontiumcarbonat, Harmotom, Dipyr, Wernerit.

395. Dessaignes[2]) beginnt seine erste Arbeit damit, zu definiren, was er unter Phosphorescenz verstehe: es sei eine dauernde oder vorübergehende Lichterscheinung ohne Wärmeentwickung, bei unorganischen Körpern ohne Veränderung ihrer Beschaffenheit. Er unterscheidet vier Arten von Phosphorescenz: 1. durch Temperatursteigerung, 2. durch Belichtung, 3. durch Stoss, 4. spontane Phosphorescenz, wozu er z. B. das Leuchten von faulendem Holz und Fischen rechnet. Dann bespricht er die verschiedenen Erklärungsversuche; er nennt: 1. Fourcroy[3]) meine, das Licht sei in den Zwischenräumen zwischen den Moleceln gebunden, werde bei Erwärmung ausgetrieben. 2. Deluc meine, bei Druck oder bei Temperaturerhöhung verwandele sich der in allen Körpern vorhandene Wärmestoff in Licht. 3. Viele meinen, es sei immer Verbrennung, aber das passe wohl nur für die organischnen Körper. 4. Man habe eine electrische Eigenschaft der unorganischen Körper in der Phosphorescenz sehen wollen. Bergmann[4]) habe das zwar für falsch erklärt, aber nach seiner Meinung sei diese Theorie beachtenswerth.

Nun wird das Leuchten bei Erhitzung untersucht, wozu die Körper auf eine heisse Platte gestreut werden. Für die Wirkung ist es einerlei, ob die Platte irgend ein Metall, ein Stein, eine Quecksilberfläche u. s. w. ist. Je höher die Temperatur der Unterlage ist, desto heller ist im Allgemeinen das Licht; wenn das Leuchten auf einer Unterlage aufgehört hat, kann es auf einer heisseren wieder auftreten. Bei den unorganischen Körpern ist das umgebende Gas ohne Einfluss, bei den organischen ist Sauerstoff nöthig, bei ihnen handelt es sich also um Verbrennung. — Die Untersuchung zahlloser Substanzen führt zu folgenden Schlüssen:

1. Alle durch Feuer erzeugten Metalloxyde bleiben dunkel.

2. Kein Körper verbreitet Licht, welcher zu viel starres oder Krystallisationswasser enthält.

3. Alle Substanzen, welche auf der Unterlage weich werden oder schmelzen, leuchten nicht.

4. Alle Salze, welche sich übersäuern lassen, sind dunkel, weil der Ueberschuss der Säure den Leuchtstoff gefangen hält und verschlingt.

---

1) R. J. Haüy, Traité de minéralogie. Paris 1801. Siehe Bd. 1. p. 235—275.

2) J. Ph. Dessaignes, Mémoire sur la phosphorescence. Delamétherie J. d. phys. **68**. p. 444—467. **69**. p. 5—35 (1809).

3) Ich habe nicht finden können, wo sich Fourcroy über Phosphorescenz äussert.

4) Auch diese Abhandlung ist mir unbekannt geblieben.

5. Alle Substanzen, welche auf der Unterlage verflüchtigt werden, leuchten nicht.

6. Alle Körper, welche reichlich Metalloxyde enthalten, bleiben dunkel.

Dessaignes kommt nun auf die Idee, der Lichtstoff werde von dem Wasser, welches alle Körper anziehen und starr machen, festgehalten, das Krystallwasser sei also die Ursache der Phosphorescenz. Eine Bestätigung dieser Idee glaubt er darin zu sehen, dass stark ausgeglühte Erden, — die dadurch von allem Wasser befreit seien, — nicht leuchten; werden sie schwach angefeuchtet, so leuchten sie wieder. Da aber auch Glas und Porzellan leuchten, so könne das Wasser nicht die einzige Ursache sein; man müsse annehmen, dass alle Körper, die erstarren können, dabei die „phosphorische Flüssigkeit" um ihre Theilchen verdichten, „eine Flüssigkeit, die um zu leuchten, nichts weiter nöthig hat, als dass sie durch den Wärmestoff oder durch irgend eine andere physische oder mechanische Kraft verdichtet werde." [1])

Er stellt sich nun die Frage, was dieser flüssige Stoff sei, „der durch eine mässige Wärme in eine leuchtende Schwingung versetzt wird, durch eine höhere Temperatur aber unwiderruflich zerstreut wird"; er meint, das Fluidum sei electrischer Natur, wofür er einige ganz verkehrte Beweise anführt, z. B. das funkenartige Licht beim Zusammenschlagen von Körpern u. dergl. Zum Beweise wird auch folgender interessanter Versuch beschrieben: wenn man Glaspulver durch hohe Erhitzung (der Verf. nennt das Verkalkung) unfähig zur Phosphorescenz gemacht hat, so genügt es, einige electrische Funken hindurchgehen zu lassen, um ihm die Leuchtfähigkeit wieder zu geben. Dasselbe gilt von allen möglichen Mineralien. Um dem Einwand zu entgehen, das Pulver habe direct Licht der Entladung eingesaugt, macht er aus nicht leuchtendem Pulver und Wasser einen leitenden Brei, durch welchen er electrischen Strom von einer Maschine fliessen lässt; nach dem Trocknen ist das Pulver wieder phosphorescirend.

Nun wendet sich Dessaignes zur Phosphorescenz durch Bestrahlung. Entgegen Beccaria findet er, dass die Farbe des beleuchtenden Lichtes ohne Einfluss auf die Farbe des Phosphorescenzlichtes ist. Also könne die Hypothese, dass die Phosphore das Licht erst einsaugen, dann wieder abgeben, nicht richtig sein, sondern der leuchtende Stoff sei im Phosphor schon vorhanden, werde durch die Belichtung nur in Schwingungen versetzt. Das werde auch dadurch bewiesen, dass wenn man durch hohe Erhitzung den Phosphorescenzstoff austreibe, Belichtung nicht mehr wirke. — Manche Körper leuchten durch Mond- und Kerzenlicht, andere nicht einmal durch concentrirtes Sonnenlicht; die Kraft des Stosses der Anregung müsse entsprechen der Kraft, mit welcher das Fluidum der Phosphorescenz von dem betreffenden Körper festgehalten werde.

---

1) Ich citire im Folgenden nach der Uebersetzung, welche P. A. Heinrich in seinem gleich zu besprechenden Werke von den ersten Arbeiten Dessaignes' gegeben hat.

Nachdem er alle möglichen Körper untersucht hat, schliesst er: alle guten Leiter der Electricität, wie Flüssigkeiten, Metalle, Schwefelmetalle, Metallsalze, phosphoresciren nicht durch Bestrahlung. „Die Ursache davon ist so einleuchtend, dass ich der Mühe überhoben bin, sie auseinander zu setzen". Ebenso leuchten die Isolatoren schlecht oder gar nicht. Die mittleren Körper phosphoresciren gut. Durch Funken der Leidner Flasche kann man auch alle Isolatoren zum Leuchten bringen, nicht aber die guten Leiter. — Nach weiteren Versuchen über den Bologneser und Canton'schen Phosphor schliesst die Abhandlung mit den Worten: Das „Fluidum der Phosphorescenz ist derart, dass es der Reizkraft des Wärmestoffes, des Lichts und des electrischen Schlages auf gleiche Art gehorcht, nur mit dem Unterschied, dass der Wärmestoff nicht nur verdichtet und dessen Spannkraft vermehrt, sondern bei etwas höherer Temperatur wohl ganz aus den Körpern vertreibt, da hingegen das Licht und der electrische Schlag, indem sie es weniger stark verdichten, selbiges nur auf einige Augenblicke aus der Ruhe und dem Gleichgewicht bringen. Nicht alle Körper werden durch diese Reizmittel gleich gut leuchtend: die Isolatoren widerstehen der Abstossung lange Zeit; sind sie ihr aber einmal gewichen, so ist ihre Lichtschwingung sehr dauerhaft, indem sie der Wiederherstellung des Gleichgewichts, so wie der Störung, gleich grosse Hindernisse entgegensetzen. In guten Leitern lässt sich die Flüssigkeit ohne Mühe verdichten; nichtsdestoweniger leuchten sie nach dem Stosse im Dunkeln nicht, weil sich das Gleichgewicht der in eine Spannung versetzten Flüssigkeit in eben den Augenblicken wiederherstellt, als es gestört wird. Ist endlich diese Flüssigkeit zerstreut worden, so bleiben die derselben beraubten Körper gegen allen Reiz unempfindlich, und dann vermag weder ein anhaltendes Glühen, noch das hartnäckigste Sonnenlicht etwas zur Wiederherstellung ihrer verlorenen Leuchtkraft, während die electrische Materie sie wieder vollkommen in ihren ersten Zustand zurückbringt. Man kann daher unmöglich den Gedanken zurückweisen, dass diese Flüssigkeit electrischer Natur sei."

396. In einer folgenden Abhandlung [1]) wiederholt Dessaignes dieselben Anschauungen: die Phosphorescenz komme nicht von einer Einsaugung und Wiederabgabe des Lichtes, sondern von einem in den Körpern vorhandenen Fluidum, das durch die abstossende Kraft des Lichtes in Bewegung gesetzt werde. Alle nicht metallischen Körper enthielten zwei Arten Wasser: fest gebundenes und in den Zwischenräumen befindliches. Das Wasser sei die Ursache aller Phosphorescenz. Das festgebundene Wasser werde durch starke Reizung erregt, z. B. durch hohe Temperatur, das Glühen; durch heftige Collision, durch Electricität, endlich durch Bestrahlung bei allen Körpern ausser den schwarzen; dadurch werden die Körper uns sichtbar. Allein diese Erregung verschwindet unmittelbar mit der Ursache. Diese verborgene Phosphorescenz ist mit allen Mole-

---

1) J. Ph. Dessaignes, Mémoire sur l'influence conductrice ou indifférente des corps pour le fluide de la phosphorescence. Delamétherie J. de phys. **69**. p. 169—200 (1809).

celn der Materie untrennbar verbunden; sie entspringt aus dem Druck einer unendlich feinen Flüssigkeit, welche mit allen Atomen der wägbaren Materie innigst verbunden ist. Daneben existirt, auch auf Grund des gebundenen Wassers, eine leichter erregbare Phosphorescenz, die eine Weile nach der Reizung andauert, „ein Beweis, dass das phosphorische Fluidum sich leicht verdichten lässt und nicht gleich wieder in seinen Ruhezustand zurückkehrt."

In einer kürzeren nun folgenden Arbeit [1]) hebt Dessaignes hervor, dass sowohl bei Erwärmung als bei Bestrahlung namentlich die Kanten und Spitzen gut leuchten. Ferner hänge das Leuchten oder Nichtleuchten bei Krystallen manchmal davon ab, welche Fläche man erwärme, „von der Richtung, in welcher sich ihre über einander liegenden Schichten der abstossenden Kraft des Lichtes darbieten." — „Die entschiedene Eigenschaft des Leuchtstoffes, jeder abstossenden Kraft durch Dazwischenkunft der Spitzen williger nachzugeben, und durch sie leichter zu entwischen, kommt nur dem electrischen Fluidum zu, und giebt uns dadurch Aufschluss über die Beschaffenheit des phosphorischen Stoffes."

In der nächsten Abhandlung [2]) theilt Dessaignes weitere Versuche mit, die zeigen, dass Pulver, die durch Glühen der Phosphorescenzfähigkeit beraubt sind, durch electrische Entladungen wieder phosphorescenzfähig gemacht werden können. Er schliesst dabei die Pulver in das barometrische Vacuum ein, da man sonst annehmen könne, der Funke in Luft zersetze diese, und eines der Zersetzungsproducte wirke auf das Pulver.

Eine weitere Notiz [3]) bringt die Mittheilung, dass erhitztes Glas phosphorescirend durch Bestrahlung werde, diese Eigenschaft aber nach einiger Zeit verliere; ferner das auch die trockene Haut und andere organische Substanzen phosphoresciren können, für welche übrigens Beccari schon das Gleiche gefunden hatte. Der Autor nimmt nun an, Glas müsse Wasser enthalten, und setzt ausführlicher seine Ansichten über Zusammenhang der Phosphorescenz mit den beiden möglichen Zuständen des Wassers auseinander: das Wasser existirt fest verbunden, als starrer Körper, und zwischen die Theilchen gelagert. Im zweiten Zustande ist es weniger starr, als im ersten. Bei der Erhitzung geht ein Theil aus dem ersten Zustand in den zweiten über, kehrt aber durch die Anziehung mehr oder weniger schnell in den ersten Zustand zurück. „Das fest gebundene Wasser existirt in den Körpern in einem so gedrängten Zustand, dass es alle Leitungskraft für die Electricität verliert, und sein Lichtprincip kann durch den Eindruck der Sonnenstrahlen nicht verdichtet werden, wenn die Substanz, an der es haftet, selbst zu den

1) J. Ph. Dessaignes, Du pouvoir des pointes sur le fluide de la phosphorescence. Delamétherie J. de phys. **70**. p. 109—128 (1810).

2) J. Ph. Dessaignes, Sur la propriété phosphorescente rendue par l'électricité à des corps qui l'avaient perdue. Delamétherie J. de phys. **71**. p. 67—70 (1810).

3) J. Ph. Dessaignes, Quelques phénomènes de phosphorescence par insolation. Delamétherie J. de phys. **71**. p. 353—361 (1810).

Lichtleitern gehört. Das eingelagerte Wasser hingegen besitzt seine Leitungskraft noch zum Theil, theilt sie der Mischung mit und macht einen Halbleiter daraus, wenn es nicht in zu grosser Menge vorhanden ist: dann widersteht das Princip dem äusseren Eindruck des Lichtes minder, und lässt sich verdichten.“

Dessaignes[1]) ist, wie wir gesehen haben, durch seine Versuche zu der Annahme gelangt, das in den Körpern verdichtete Wasser sei der Träger des Phosphorescenzstoffes, ein Stoss auf dieses Wasser bedinge Schwingungen und damit Leuchten. Dann müsse auch eine plötzliche Condensation des reinen Wassers Licht erzeugen. Er stellt sich dickwandige Röhren aus Glas her, in welchen Wasser durch einen eingetriebenen Stempel plötzlich comprimirt wird. Er behauptet, dabei trete wirklich Licht auf, ebenso bei allen möglichen anderen Flüssigkeiten und auch bei der Compression von Gasen. Auch wenn er Pulver in seinem Rohr comprimirt, leuchten sie. Nun hämmert er solche Pulver auf dem Amboss und sieht blitzartiges Licht; besonders günstig sind Kreide, Flussspath, Aetzkalk, bei dem Nachleuchten bis zu 8 Secunden beobachtet wird, Calciumphosphat. Wasserfreie Substanzen, wie Schwefel oder Metalloxyde, leuchten viel schwächer, auch Flussspath, wenn er vorher geglüht war.[2])

397. Eine letzte umfangreiche Untersuchung[3]) betrifft das Leuchten durch Collision, Schlag oder Reiben. Unter den Körpern, welche durch Kratzen, Reiben, Stossen erregt werden, nennt er: Diamant, calcinirten Kalkstein, Canton'schen Phosphor, Blenden, Dolomit und andere Alpenkalke, Arragonit, Flussspath, Schwerspath, Quecksilbersalze, Glas, Porzellan, Edelsteine; von organischen Körpern Zucker und Harze. Nicht leuchtend werden: Schwefel, Metalle, ihre Oxyde, Salze der Alcalien, Borax, Kalksulfat, Metallsalze. Das Licht tritt nicht etwa nur auf, wenn kleinste Theilchen abgetrennt werden. Die Diamanten, welche durch Bestrahlung mit Licht nicht phosphoresciren, thun es auch nicht bei Schlägen durch Stahl; erst wenn durch wiederholte Schläge die Kanten beschädigt sind, tritt Leuchten auf, dann aber phosphoresciren diese Steine auch bei Belichtung.

Das Licht ist im Allgemeinen nur momentan, nur an der Oberfläche, an den getroffenen Stellen vorhanden. Die Farbe kann verschieden sein,

---

1) J. Ph. Dessaignes, Mémoire sur la propriété lumineuse de tous les corps de la nature par la compression. Delamétherie J. de phys. **73**. p. 41—53 (1811).

2) Die Phosphorescenz comprimirter Gase soll auch durch eine Notiz aus dem folgenden Jahre: Sur la phosphorescence des gaz comprimés, Delamétherie J. de phys. **77**. p. 336—337 (1813) bewiesen werden: beim Zerbrechen ausgepumpter Gefässe leuchtet der Gasinhalt. — Dass es sich beim Leuchten comprimirter Gase nicht um Phosphorescenz handelt, sondern um starke Temperatursteigerung und dadurch hervorgerufene Verbrennung etwa vorhandener brennbarer Substanzen, — z. B. Fettdämpfe vom Schmiermaterial der Stempel, — zeigt erst L. J. Thénard, Observations sur la lumière qui jaillit de l'air et de l'oxygène par compression. Ann. chim. et phys. (2) **44**. p. 181—188 (1830).

3) J. Ph. Dessaignes, Mémoire sur la phosphorescence par collision. Delamétherie J. de phys. **74**. p. 101—120, 173—193 (1812).

wahrscheinlich aber nur in Folge verschiedener Intensität. In einzelnen Fällen aber sieht man anhaltendes Licht: z. B. beim Zusammenschlagen zweier Adulare erhält man erst einen Funken an der Schlagstelle, dann Licht, welches 4 bis 5 Minuten andauert, freilich nur, wenn durch den Schlag ein Sprung entstanden ist. Auch wenn man mit der Messerspitze eine Schicht dieses Krystalles abspaltet, erhält man solches Licht. Ebenso verhält sich Grammatit und Flussspath. Auch phosphorescirende Diamanten geben gerieben anhaltendes Licht, welches eigentümlichen Schwankungen der Intensität unterworfen zu sein scheint.

Das Leuchten ist mit einem besonderen Geruch verbunden. Es ist keine erhebliche Temperatursteigerung beim Leuchten vorhanden, die etwa vorhandene kleine Erwärmung hat nichts mit dem Leuchten zu thun. Die Fähigkeit, bei dieser Erregung zu leuchten, ist mehr vom chemischen als vom physikalischen Zustand bedingt, scheint genauer gesagt durch ein flüchtiges Princip bedingt, wahrscheinlich Wasser, welches aber nur in geringer Menge vorhanden sein darf. Daneben ist die Phosphorescenz desto stärker, je härter der Körper ist.

Die Phosphorescenz beim Reiben der Körper nimmt mit deren Temperatur zu; manche Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur gerieben nichts zeigen, leuchten, wenn sie auf 100 oder 200 Grad erwärmt sind, gut. Aber wenn sie über Rothglut erwärmt werden, hört alle Wirkung auf. Kälte schwächt entsprechend die Phosphorescenz durch Reiben. Unter den Schlüssen dieser Abhandlung findet sich der Ausspruch: „Tous les corps perdent leur phosphorescence en perdant leur eau combinée; ils l'acquièrent de nouveau en reprenant ce principe humide; l'eau combinée est donc la seule cause assignable de cette propriété."

Ich habe aus den langen Abhandlungen von Dessaignes natürlich weder alle Versuche noch Listen der Körper, die phosphorescenzfähig sind oder nicht, geben können; abgesehen davon, dass viele Versuche wohl recht zweifelhaft sind, würde der Auszug viel zu umfangreich werden. Das Wichtigste war der Erklärungsversuch, der zweifellos ganz falsch ist. Fasse ich ihn in wenigen Worten noch einmal zusammen, so sollen nur die Körper, die gebundenes Wasser enthalten, leuchten können. Dieses Wasser soll den phosphorescirenden Stoff, der nichts anderes sei, als Electricität, aufnehmen; jede Erregung soll stossartig wirken, und den Leuchtstoff in Schwingungen versetzen. Ganz consequent ist freilich auch diese Anschauung nicht durchgeführt, denn an einzelnen Stellen sagt Dessaignes, der Lichtstoff werde beim Leuchten ausgetrieben.

398. Noch viel umfangreicher ist die gleichzeitige Arbeit von Placidus Heinrich [1]), und bei ihrer Besprechung will ich mich hier noch weit kürzer

1) Placidus Heinrich, Die Phosphorescenz der Körper nach allen Umständen untersucht und erläutert. Nürnberg bei Schrag 1820. 4°, 596 pp. Die erste Abhandlung, erschienen

fassen, im Wesentlichen nur seine Theorie der Erscheinungen geben, und einzelne besondere Beobachtungen.

Auch Heinrich beginnt mit einer Eintheilung der Arten, Phosphorescenz hervorzurufen. Er will unterscheiden:

1. Phosphorescenz durch Bestrahlung.

2. Durch Erwärmung von aussen.

3. Durch innere Temperaturerhöhung, welche sich bei chemischen Mischungen, Auflösungen, Gährungen u. dergl. einstellt.

4. Phosphorescenz durch freiwillige Zersetzung, wohin er das Leuchten von Pflanzen und Thieren rechnet.

5. Phosphorescenz durch mechanische Mittel, als da sind Druck, Schlag, Bruch, Friction, ohne dass dabei den Körpern von aussen Licht oder Wärme mitgetheilt wird, noch ihr Aggregatzustand merklich geändert wird.

Wie Dessaignes alles durch Wasser erklären will, so Heinrich durch Säuren. Er behauptet, alle Körper, die phosphoresciren können, enthielten irgend eine Säure. Bei Belichtung, Erwärmung u. s. w. würden die Körper bis zu einem gewissen Grade zersetzt, etwas Säure ausgetrieben, und da die Säure den Lichtstoff enthalte, werde ein Theil desselben frei. Natürlich kommt er mit dieser Erklärung oft arg ins Gedränge, hilft sich dann aber durch Hypothesen, die bei dem damaligen Zustand namentlich der Chemie vielleicht entschuldbar sind. So meint er, da manche Diamanten phosphoresciren, so müssten sie Kohlensäure enthalten.

Bei Diamanten überzeugt er sich, dass rothes Licht zur Erregung unbrauchbar sei, dass sie auch unter Wasser leuchten. — Die erregende Wirkung des Flaschenfunkens schreibt er ausschliesslich dem Licht des Funkens zu, nicht der Electricität selbst, wie Dessaignes. Auch das Eis phosphorescirt durch Bestrahlung; „das Eis hat also mehr freies Säureprincip als das Wasser." — Die Phosphorescenz durch äussere Erwärmung ist am schönsten bei Flussspath; dabei leuchten nicht nur verschiedene Stücke mit ganz verschiedenen Farben, sondern auch die Farbe des Lichtes von demselben Stücke ändert sich während der Erhitzung.

Die Beobachtungen scheinen von Heinrich mit sehr grosser, etwas pedantischer Sorgfalt angestellt zu sein; sie ergeben Phosphorescenzfähigkeit bei der einen oder anderen Anregungsart fast aller existirenden festen Körper. Das Buch enthält auch Uebersetzungen der ersten Abhandlungen von Dessaignes, die mit einigen kritischen Bemerkungen begleitet werden.[1])

399. Wenige Jahre darauf erscheint abermals eine ausführliche Arbeit

---

1811, behandelt die Phosphorescenz durch Licht, p. 1—132; die zweite von 1812 die durch Temperaturerhöhung, p. 133—312; die dritte von 1815 das Leuchten von Pflanzen und Thieren, q. 313—424; die vierte von 1820 die Phosphorescenz durch mechanische Erregung, p. 425—570; die fünfte endlich, auch von 1820, das Leuchten bei chemischer Mischung, p. 573—596.

1) Später giebt Heinrich Auszüge aus seinem Buch und Polemik gegen andere Arbeiten: Schweigger J. **29**. p. 101—134, 450—473 (1820).

über Phosphorescenz und eine neue Theorie von Grotthuss.[1]) Es kommt ihm röthlich-violetter Flussspath von Nertschinsk, der auch Pyrosmaragd oder Chlorophan genannt werde, in die Hände. Flussspath sei zwar längst als besonders günstiges Material bekannt, aber der Chlorophan sei weit vorzüglicher, da er Tage, ja Wochen lang nachleuchte. Wird er im Hellen erhitzt, so ändert sich seine Farbe in Grün um; allein das rührt, wie man im Dunkeln erkennt, nur davon her, dass er intensives grünes Eigenlicht aussendet. Hat der Stein nach der letzten Belichtung einen Monat im Dunkeln gelegen, so sieht man kein Licht mehr. Wird er einige Minuten dem Sonnen- oder Kerzenlicht ausgesetzt, so leuchtet er Wochen lang, namentlich, wenn er schwach erwärmt wird, z. B. durch die Hand; noch nach 2 bis 3 Monaten sendet er Licht aus, wenn man ihn auf 50 Grad erwärmt. — Canton'scher Phosphor und Chlorophan wurden gleichzeitig belichtet: der erste leuchtete 3 Tage, der zweite 10, aber durch die Wärme der Hand wurde er noch nach 24, durch 40 Grad nach 36 Tagen leuchtend. — Bei — 25 Grad belichtet, leuchtete er viel heller, als bei + 25 Grad belichtet; also Kälte begünstigt das Lichteinsaugen, Wärme das Lichtausströmen.

Die Erklärung der Phosphorescenz ist folgende: „Sonnenlicht wird auf der Oberfläche zwischen den Elementarpolen der ihm ausgesetzten Körper in seine electrischen Grundprincipien, nämlich in + E und — E, zerlegt, und die darauf folgende allmähliche Vereinigung dieser von einander getrennten Lichtelemente ist der wahre Grund der Phosphorescenz.“ Daher phosphoresciren Metalle und leitende Flüssigkeiten, auch Wasser, nicht, weil in ihnen die Wiedervereinigung zu schnell vor sich geht.

Für die Phosphorescenz bei Erwärmen wird folgende Erklärung aufgestellt: „Die Wärme, indem sie den Phosphor ausdehnt, entfernt die Elementartheile desselben und schwächt dadurch wahrscheinlich die ihnen eigenthümliche polarische Kraft, mittelst deren sie das Licht zersetzen und anziehen; daher kann die Vereinigung der Lichtelemente, folglich die Lichtentwicklung, in der Wärme schneller stattfinden.“ — Die Phosphorescenz bei Stoss und beim Aufstreuen auf heisse Platten beruht auf Licht, „welches die Körper früher eingesogen und zwischen ihren Elementartheilchen aufbewahrt hatten.“ — Das Licht, welches bei Reibung und Stoss sichtbar wird, ist wahrscheinlich ein electrischer Funke, nicht das Licht der Glühhitze.

Für die Phosphorescenz habe man früher besonders zwei Theorieen aufgestellt: 1. das Licht werde materiell von den Lichtsaugern aufgenommen, und 2. es werde in ihnen nur schon vorhandenes Licht erregt. Das Letztere werde schon dadurch widerlegt, dass Canton'scher Phosphor nur bei einer ersten Erhitzung stark leuchte, bei folgenden aber nicht mehr, wenn er nicht

1) Th. v. Grotthuss, Ueber einen neuen Lichtsauger nebst einigen allgemeinen Betrachtungen über die Phosphorescenz und die Farben. Schweigger J. **14**. p. 133—192 (1815).

inzwischen belichtet sei. Also müsse der Phosphor bei der Belichtung etwas Materielles aufnehmen. Das spräche sehr für die Newton'sche Theorie, gegen diese aber die Thatsache, dass die Phosphore immer dasselbe Licht aussenden, mit Strahlen welcher Farbe sie auch belichtet werden. Der dahin gehörende Versuch von Beccaria sei falsch gewesen, die von Zanotti und Wilson richtig. Er macht Versuche mit vielen Phosphoren; immer senden sie die ihnen eigenthümliche Farbe aus, aber die Intensität ist verschieden, am grössten bei Bestrahlung mit Sonnenlicht, dann mit blauem Licht und dann abnehmend bis zum rothen. Er beleuchtet ein Papierblatt im Spectrum; im Dunkeln leuchtet dann nur die Hälfte, auf welche der grüne und blaue Theil des Spectrums gefallen war. Dass blaues Licht besser als rothes wirke, könne durch die grössere Erwärmung erklärt werden, die letzteres hervorbringe. — Wie schon Beccari und Wilson fanden, phosphoresciren unter allen Körpern die hellfarbigen, namentlich die weissen, am besten.

Die Thatsache, dass die Phosphore immer Licht bestimmter Farbe ausgeben, verwandelt nun Grotthuss aus einem Anhänger der Newton'schen Theorie in einen Gegner. Licht einer Farbe werde dabei in Licht anderer Farbe umgewandelt. Das Licht sei einfach, d. h. eine Vereinigung von $+E$ und $-E$. „Die Farben hängen von der grösseren oder minderen Schwierigkeit der Bewegung ab, welche das Licht beim Ausströmen aus den verschiedenen Oberflächen der Körper erleidet." — Er protestirt gegen die Aussage, schwarze Körper absorbirten alles Licht, weisse nichts; gerade umgekehrt saugten die weissen Körper das Licht als solches ein und geben es als Phosphorescenzlicht wieder aus; die schwarzen Körper aber wandeln es in Wärme um. Letzterer Vorgang wird so erklärt: Licht, Wärme und Electricität sind identisch. Durch Verreinigung von $+E$ und $-E$ entsteht Licht, wenn ein Widerstand gegen die Vereinigung vorhanden ist, aber Wärme, wenn kein Widerstand da ist. (Offenbar liegt dieser Vorstellung der Durchgang von Entladungen durch Isolatoren und Leiter zu Grunde, wie überhaupt bei der ganzen Arbeit der Electriker sehr stark zu spüren ist.)

Chlorophan wird auch phosphorescirend durch Funken; calcinirter Chlorophan, der kaum mehr leuchtet, wird wieder phosphorescirend, wenn man Entladungen hindurch schickt.

Nach wenigen Bemerkungen über leuchtende Thiere, bei denen vielleicht nicht die Oxydation selbst, sondern nur die dadurch bedingte Wärme wirksam sei, gibt er eine neue Vorschrift zur Herstellung Canton'schen Phosphors: man solle nicht die Austernschalen gepulvert und mit Schwefel gemischt calciniren, sondern man solle in einen Tiegel auf den Boden Schwefel bringen, darüber eine frische Schale mit der hohlen Seite nach unten, wieder Schwefel und eine Schale u. s. w. Der Tiegel wird eine Stunde im Windofen calcinirt, abgekühlt, die Schalen an die Luft gebracht. Dadurch wird basisches Kalksulfid gebildet, was Canton'scher Phosphor sei.

Kurz darauf theilt Grotthuss[1]) mit, dass er jetzt auch die Werke von Heinrich und von Dessaignes kennen gelernt habe, und polemisirt gegen deren Ansichten. Glas und Diamant enthielten weder Säuren noch Wasser; damit seien ihre Theorieen schon widerlegt; beide protestiren dagegen, dass bei der Belichtung Licht aufgenommen werde, aber beide nehmen an, dass es in den Körpern enthalten sei; daher müsse es doch vorher aufgenommen sein. — Dann wendet sich Grotthuss namentlich gegen die Krystallwasser-Theorie von Dessaignes. — Beim Glühen werde immer die Structur der Phosphore geändert, und nur dadurch ihre Phosphorescenzfähigkeit vernichtet; so werde der Chlorophan brüchig und seine Farbe ändere sich; Canton'scher Phosphor werde zwar nicht verändert, aber er bleibe auch bei Insolation wirksam. Kein Lichtsauger werde durch Electricität allein (d. h. durch Electrisiren) leuchtfähig, manche durch das Licht des Funkens allein, während andere den Durchgang eines Funkens erforderten, d. h. Wirkung von electrischem Licht und electrischer mechanischer Kraft. Solche Körper zeigen dann manchmal anfangs am Electrometer eine Ladung an, nach einigen Stunden aber nicht mehr, während sie dann noch leuchten können. Also habe sich die Electrizität in Licht verwandelt, und man sei berechtigt, auch eine Umwandlung von Licht in Electricität anzunehmen, wie er es gethan habe. — Zum Schluss folgen Versuche, die zeigen sollen, dass Körper sich chemisch anders verhalten, wenn sie phosphorescenzfähig sind, als wenn sie durch Glühen dieser Fähigkeit beraubt sind.

Wenig später vertritt auch Schweigger[2]) die Ansicht, dass die Phosphorescenz ein electrisches Phänomen sei. Dafür führt er an: das Leuchten beim Krystallisiren, dass die besten Leiter, die Metalle, keine Phosphore seien, dass der Bologneser Phosphor durch beigemischte Metalle schlechter werde, dass Feuchtigkeit diesen Phosphor schädige.

400. Einen Beitrag zur Phosphorescenz durch Erwärmung liefert auch Brewster[3]). Er sagt, Haüy habe in seiner Mineralogie nur sehr wenige Mineralien als phosphorescenzfähig durch Erhitzung aufgeführt, und daher wolle er dessen Liste ergänzen; die eben erwähnten umfangreichen Untersuchungen kennt er offenbar nicht. Er giebt nun eine lange Reihe von Mineralien mit Anführung der Farbe des von ihnen ausgesandten Lichtes; ich will die stärker leuchtenden Körper nennen:

Flussspath (grün, bläulich oder blau, je nach der Beschaffenheit); Kalkspath (gelb); Arragonit (rothgelb); Baryumcarbonat (weiss); Harmotom (gelbroth); Dipyr; Gramatit (gelb oder bläulich); Topas (blau oder gelb); Rubellit

1) Th. v. Grotthuss, Beweis, dass bei der Phosphorescenz der Körper vermittelst Insolation ein wahres Lichteinsaugen im wörtlichen Sinne statt hat. Schweigger J. **15**. p. 172 bis 199 (1815).

2) J. S. C. Schweigger, Schweigger J. **39**. p. 231—250 (1823), siehe p. 247.

3) D. Brewster, On the phosphorescence of minerals. Edinb. Phil. Mag. **1**. p. 383—388 (1819); Ann. chim. et phys. (2) **14**. p. 288—299 (1820).

(scharlach); Sadalit; Bleiarseniat (blendend weiss); Sphen ebenso; Tremolit (gelbroth); Glimmer (weisslich); Augit; Petalit (blau); harter Asbest; Datholit; Anastas (zeigt ein ganz besonderes Verhalten; das Licht ist wie eine schnell verlöschende Flamme); u. s. w. — Flussspath verliert durch Erhitzen seine Farbe und gleichzeitig die Fähigkeit, durch Belichtung oder Erhitzung zu phosphoresciren, entgegen der Angabe von Wedgwood. — Die meisten Mineralien, die durch Erhitzung phosphoresciren, sind gefärbt oder unvollkommen durchsichtig; die Farbe des Phosphorescenzlichtes hat nichts zu thun mit ihrer Eigenfarbe. — Das Licht, welches man beim Reiben von Körpern erhält, hat nichts mit dem durch Erwärmung hervorgebrachten zu thun. — Brewster theilt dann noch mit, dass er einen Flussspath erhalten habe, der in Streifen verschieden gefärbt gewesen sei, und dessen Streifen bei der Erhitzung verschiedene Farben gegeben hätten.

401. Eine ganze Anzahl von Versuchen macht Pearsall[1]); sie bieten aber nichts Neues. Zuerst findet er, dass Chlorophan durch Funkenlicht zur Phosphorescenz erregt wird, dass dasselbe auch eintritt, wenn der Chlorophan durch Glühen seiner Leuchtfähigkeit beraubt war; je mehr Funken in seiner Nähe vorbeigehen, desto helleres Leuchten tritt auf. Die Farbe, in der Chlorophane leuchten, sowohl bei Insolation, als bei Erhitzung oder durch Funken, ist je nach der Art des Minerals sehr verschieden, bei demselben Stück auch mit der Temperatur veränderlich. — Auch Flussspathe, die beim Erhitzen nicht leuchten, können durch Funken phosphorescirend gemacht werden; dabei färbt sich der Krystall oft blau, aber nur an der Oberfläche; durch Einwirkung des Funkenlichtes ändert sich manchmal die Farbe des Phosphorescenzlichtes. — Auch manche Diamanten können durch Funken thermoluminescirend werden, aber nicht alle. Bei vielen andern Edelsteinen wirkt der Funke gar nicht, z. B. Amethyst, Saphir, Rubin, Granat. Dann lässt Pearsall den Funken auf andere Körper wirken, von deren Fähigkeit bei Erhitzung zu phosphoresciren ihm nichts bekannt ist; er findet z. B., Marmor, Elfenbein, Austerschalen, Ossa sepiae, Muscheln, Eierschalen würden durch Funken thermoluminescirend. Flussspathe, die phosphorescenzfähig sind, gewinnen durch Funken ausserordentlich an Helligkeit. — Er stellt dann verschiedene Sorten phosphorsauren Kalk her, findet, dass einige durch Funken thermoluminescirend werden, andere nicht; daran müsse verschiedene Structur schuld sein. Ferner schliesst er die Substanzen in Röhrchen ein, lässt die Funken aussen vorbeigehen; auch so erregen sie. — Pearsall meint, die Stärke der Erregung hänge nicht von der Helligkeit des Funkens ab, auch nicht von der Menge der übergehenden Electricität, sondern nur von deren Spannung.

Wach[2]) fügt zu den Austerschalen des Canton'schen Phosphors vor dem

---

1) Th. J. Pearsall, On the effects of electricity upon minerals which are phosphorescent by heat. J. Roy. Instit. **1.** p. 77—83, 267—281 (1831)*; Pogg. Ann. **20.** p. 252—260 (1830), **22.** p. 566—584 (1831); Ann. chim. et phys. (2) **49.** p. 337—369 (1832).

2) G. F. Wach, Zur Lehre vom Lichte. Schweigger J. **7.** p. 283—290 (1833).

Brennen mit Schwefel einige Tropfen von Metallsalzlösungen, um nach dem Vorgang von Wilson besondere Farben des Phosphorescenzlichtes zu erzielen, hat aber geringe Erfolge. Dagegen erweist sich sehr günstig ein Zusatz von Schwefelarsen. — Gute Leuchtsteine liefern auch 3—4% Bittererde mit Schwerspath- oder Cölestinpulver gemischt und mit Traganth calcinirt. Statt Bittererde könne man auch Oxyde von Zink, Zinn, Cadmium, Antimon mit Austernschalen glühen. Er giebt die Vorschrift: 100 Theile Schwefelblumen mit 10 Theilen Metalloxyd mischen; dann 1 Theil weiss gebrannte Austernschalen mit 1/3 Theil obiger Mischung eine halbe Stunde mässig glühen.

402. Auch Osann[1]) hat die Darstellung von Phosphoren aus Austernschalen und Realgar oder Schwefelantimon beschrieben, die blaues oder grünes Licht aussenden. In einer zweiten Abhandlung[2]) fügt er als zweckmässig Schwefelquecksilber (hellgrünes Licht) hinzu. Ferner will er, wie schon so viele Vorgänger, zwischen den verschiedenen Theorieen entscheiden; er unterscheidet drei solche: 1. dass ein Verbrennen stattfinde; 2. dass Licht bei der Insolation aufgenommen, dann wieder abgegeben werde, — die Absorptionstheorie; 3. dass die Phosphore an und für sich Licht enthalten, welches bei der Insolation frei gemacht wird, — die Erregungstheorie. — Die erste Theorie wird verworfen, weil vielfach nicht brennbare Substanzen leuchten, weil die Phosphorescenz ebensogut in Wasserstoff wie in Sauerstoff sich zeigt, entgegen Morozzo, u. s. w. Dabei bemerkt Osann noch, dass es durchaus nicht darauf ankomme, die Phosphore trocken zu halten, in Glasröhrchen einzuschmelzen, wie sehr oft angegeben worden ist. Eine Analyse des bononischen Phosphors zeigt ihm, dass er reines Baryumsulfid sei.

Als Erscheinungen, die für die Absorptionstheorie sprechen, führt er an: 1. Phosphore in Pulverform leuchten nach Insolation nur an der Oberfläche. 2. Alle guten Phosphore sind weiss, gehören also zu den Körpern, welche auffallende Strahlen unverändert zurückgeben. (!) 3. Polirter Marmor phosphorescirt schlechter, als eine frische Bruchstelle. 4. Die Phosphorescenz durch Erhitzen und die Thatsache, dass heisse Phosphore durch Insolation nicht leuchtend werden. 5. Die Thatsache, dass frisch hergestellte Phosphore beim Erwärmen nicht leuchten, wenn sie nicht zuvor dem Licht ausgesetzt waren.

Für die Erregungstheorie soll sprechen: 1. Dass die Phosphorescenz nicht mit der Dauer der Belichtung wächst. 2. Dass die Phosphore immer Licht von ihrer eigenthümlichen Farbe aussenden. 3. Dass blaue und violette Strahlen viel stärker wirken, als rothe. — Dies wird durch Versuche von neuem bewiesen, wobei Osann durch eine rohe photometrische Methode die Helligkeit des durch verschiedene gefärbte Gläser durchgegangenen Lichtes zu messen versucht.

1) G. Osann, Ueber einige neue Lichtsauger von vorzüglicher Stärke. Kastner's Arch. **5**. p. 88—107 (1825). Siehe auch ibid. **4**. p. 347—348 (1825).

2) G. Osann, Versuche über Phosphorescenz durch Insolation, und Beschreibung eines neuen Photometers. Pogg. Ann. **33**. p. 405—426 (1834). Siehe auch Kastner's Arch. f. d. ges. Naturlehre. **5**. p. 88—107 (1825).

Auf Grund dieser Versuche will er der Erregungstheorie den Vorzug geben; da aber vorher nicht bestrahlte Phosphore durch Erwärmung nicht leuchten, müsse man die Erregungstheorie und die Absorptionstheorie combiniren. Die Steine saugen, dem Lichte ausgesetzt, eine gewisse Menge Licht auf; einen Theil davon geben sie wieder ab, — Phosphorescenz durch Insolation, — einen zweiten halten sie fester, geben ihn erst bei Erhitzung ab. Bei Bestrahlung mit blauem Licht geben sie nicht das eben erhaltene, sondern das bereits in ihnen befindliche ab. Osann meint, damit sei alles erklärt; er übersieht ganz, dass auch ein Phosphor, der niemals weissem Licht ausgesetzt gewesen ist, also niemals z. B. rothes Licht hat einsaugen können, doch roth phosphorescirt unter violetter Bestrahlung.

403. Auch Splittgerber[1]) constatirt von neuem, dass blaues Licht die Phosphorescenz stärker erregt. — Talbot[2]) bemerkt, dass etwas Kalk in eine Flamme gehalten ausserordentlich helles Licht gebe, ohne dass seine Quantität abnehme. Er erklärt dies durch die Annahme, die Moleceln des Kalks kämen bei der hohen Temperatur in Schwingungen, die sich auf den umgebenden Aether übertragen. Er fügt hinzu: wenn man Körper hätte, dessen Moleceln in kaltem Zustande schwingen, so würde er leuchten; das sei vielleicht Phosphorescenz; durch das Licht werden die Theilchen der Phosphore erregt und schwingen eine Zeit lang nach.

404. Es sind nun einige Beobachtungen von A. C. Becquerel und Biot zu erwähnen. Becquerel[3]) erregt durch electrische Funken durch farbige Schirme hindurch. Die Wirkung scheint ganz oder zum grossen Theil vom violetten Licht auszugehen, während das rothe Licht ganz wirkungslos bleibt. Ein Schirm, der das ganze sichtbare Spectrum durchlässt, schwächt doch die Phosphorescenz erregende Wirkung auf die Hälfte ab. Dann beschäftigt sich Becquerel[4]) mit der Theorie: Electricität entstehe immer, wenn die Moleceln eines Körpers in ihrer Lagerung oder Constitution gestört werden; bei Rückkehr in den ersten Zustand kann Licht und Wärme entstehen. Daher kann Reibung, Stoss, Erhitzung, Licht, chemische Wirkung und electrischer Stoss sowohl Wärme als Licht hervorrufen. Wahrscheinlich sei daher electrisches Licht gleich Phosphorescenzlicht, daher auch gute Leiter schlechte Phosphore seien; aus demselben Grunde könnten electrische Funken Körpern, die zu hoch erhitzt waren, ihre Phosphorescenzfähigkeit wiedergeben. — Wie man sieht, liegen hier ungefähr die Anschauungen von Grotthuss vor. — Die Erregung des Canton'schen Phosphors durch Funken beruhe aus-

1) D. Splittgerber, Beobachtungen über mehrere Glasfarben. Pogg. Ann. **47**. p. 466 bis 470 (1839).

2) H. F. Talbot. On the nature of light. Phil. Mag. (3) **7**. p. 113—118 (1835).

3) A. C. Becquerel, Sur la propriété qu'a la lumière de rendre des corps phosphorescents. C. R. **8**. p. 183 (1839).

4) A. C. Becquerel, De quelques propriétés nouvelles relatives au pouvoir phosphorescent de la lumière électrique. C. R. **8**. p. 216—223 (1839).

schliesslich auf ihrer Strahlung. Dann folgen wieder Versuche über Bestrahlung durch farbige Gläser: Violettes Glas wirkt wie weisses, blaues ist etwas schlechter, grünes und rothes lassen keine Wirkung durch; aber auch weisses Glas, ebenso Gelatinehäutchen, schwächen schon stark.

Weitere Versuche mit Biot[1]) zeigen, dass Quarz und Kalkspath die Wirkung gut hindurchlassen, auch Rauchquarz und Wasser. Durch wiederholte Einwirkung von Funken werden die Leuchtpulver empfindlicher. — Dann führt Biot[2]) ähnliche Versuche allein fort. Sehr interessant ist eine Bemerkung, welche Arago an diese Arbeit knüpft: er habe untersuchen wollen, ob die Phosphorescenz auf einer oberflächlichen Reflexion oder einer Absorption des erregenden Lichtes beruhe, indem er auf eine phosphorescenzfähige Diamantplatte polarisirtes Licht in verschiedenen Ebenen einfallen lasse. — Eine letzte Arbeit von Biot[3]) zeigt von neuem, dass verschiedenfarbiges Licht immer dasselbe Phosphorescenzlicht erregt; hier wird auch zum ersten Mal eine *Na*-Flamme benutzt.

405. Aehnliche Versuche, wie Becquerel und Biot machten auch Matteucci[4]) und Draper[5]). Letzterer bestätigt, dass Funken durch eine Glasplatte hindurch die Phosphorescenz von Canton'schem Phosphor nicht erregen, wohl durch Quarz, und ebenso soll sich das Licht des Kohlebogens verhalten. Dagegen wirke Kalklicht durch Glas hindurch, also sei nicht die Farbe, sondern eine Besonderheit der Electricität schuld. Er findet dann, dass die erregenden Strahlen des Funkens am violetten Ende des Spectrums liegen, die des Kalklichtes am rothen. Offenbar sind also seine Schlüsse falsch, er hat bei Kalklicht Thermoluminiscenz beobachtet.

Riess[6]) theilt mit, dass er unter 63 Diamanten 18 stark phosphorescirende gefunden habe, und dass auch bei ihnen das rothe Licht auslöschend wirke.

Daguerre[7]) beschreibt eine eigenthümliche Darstellungsweise vom Bologneser Phosphor.

b) Neuere Zeit.

406. Man wird an dieser Stelle einen Abschnitt in der Geschichte der Phosphorescenz machen müssen. Bisher haben sich, — über 200 Jahre lang, —

1) J. B. Biot et Becquerel, Sur la nature de la radiation émanée de l'étincelle électrique, qui excite la phosphorescence à distance. C. R. **8**. p. 223—229 (1839).

2) J. B. Biot, Sur de nouveaux procédés pour étudier la radiation solaire, tant directe que diffuse. C. R. **8**. p. 259—272 (1839).

3) J. B. Biot, Continuation des expériences sur la nature des radiations qui excitent la phosphorescence, et qui déterminent certaines actions chimiques. C. R. **8**. p. 315—327 (1839). Siehe auch: A. C. Becquerel, J. B. Biot et E. Becquerel, Mémoire sur la phosphorescence produite par la lumière électrique. Arch. du Muséum d'hist. natur. 1. p. 215—241 (1839).

4) Ch. Matteucci, Sur la phosphorescence excitée par la lumière solaire, par l'étincelle électrique et par les flammes du phosphore, du potassium et du sodium. Bibl. univers. de Genève. **40**. p. 159—172 (1842).

5) J. W. Draper, Account of a remarkable difference between the rays of incandescent lime and those emitted by an electric spark. Phil. Mag. (3) **27**. p. 435—457 (1845).

6) P. Riess, Zur Phosphorescenz des Diamants. Pogg. Ann. **64**. p. 334—335 (1845).

7) L. J. M. Daguerre, C. R. **8**. p. 243 (1839).

die Versuche auf ein ziemlich planloses Probiren, auf Suchen nach neuen Phosphoren oder nach Methoden der Erregung beschränkt; trotz zahlloser Hypothesen ist man einem Verständniss der Erscheinungen nicht einen Schritt näher gekommen, nicht einmal die Darstellung der Phosphore ist sicher. Diese Misserfolge liegen zum grossen Theil daran, dass keinerlei eingehende Experimente gemacht worden sind; Belichtung unter farbigen Gläsern ist fast der einzige Versuch, der immer von neuem angestellt wird. — Nun aber beginnt ein Umschwung, den wir fast ausschliesslich den Arbeiten von Edmond Becquerel verdanken. Etwa 30 Jahre lang ist er nahezu der einzige, der auf dem Gebiete der Phosphorescenz arbeitet und eine Reihe vortrefflicher Untersuchungen liefert.

Wenn ich mich zur Besprechung dieser Arbeiten wende, so werde ich mich in dieser historischen Uebersicht im Allgemeinen kurz fassen, erst später in den einzelnen Abschnitten die Resultate genauer besprechen.

407. Die ersten Arbeiten schliessen sich direct an die oben erwähnten von Biot und Becquerel an. Es wird zuerst gezeigt [1]), dass der electrische Funke nicht etwa durch Erwärmung wirkt. — Dann will Becquerel [2]) sehen, ob die Phosphorescenz im Vacuum schneller erlöscht, als in Luft; die Pulver werden unter eine evacuirte Glocke gebracht, durch ein Kalkspathfenster mit Sonnenlicht oder Funke belichtet. Es ergiebt sich bei Canton'schem Phosphor und Flussspath kein Unterschied gegen den lufterfüllten Raum. Wenn aber auch der Funke unter die Glocke gebracht wird, so wird die Wirkung sehr schwach, weil die Art der Entladung sich ändert. Werden leuchtende Austernschalen auf -20^0 abgekühlt, so hört die Phosphorescenz sehr schnell auf. Werden sie bei -20^0 bestrahlt, so ist das Leuchten wie bei gewöhnlicher Temperatur; haben sie aber ihr Licht ausgegeben, und man erwärmt sie auf gewöhnliche Temperatur, so strahlen sie neues Licht aus. Die Phosphore sind also desto empfänglicher, je niedriger ihre Temperatur ist.

Dann stellt sich Becquerel das viel umfassendere Thema, Wirkungen der Lichtstrahlen zu studiren, wozu auch die Erregung der Phosphorescenz gehört. Die bekannte Abhandlung [3]), welche die erste brauchbare Photographie des Sonnenspectrums liefert, bespricht auch die Wirkungen, die man erhält, wenn man das Sonnenspectrum auf einer Schicht von Leuchtpulver entwirft; dieselben Versuche werden im folgenden Jahre etwas ausführlicher besprochen [4]). Das wesentlichste Ergebniss ist, dass Calciumsulfid durch zwei Partieen des Sonnenspectrums stark erregt wird, durch die Strahlen von vor *G* bis nach *H*

1) E. Becquerel, Recherches sur le rayonnement calorifique de l'étincelle électrique. C. R. **8**. p. 334—337 (1839).

2) E. Becquerel, Recherches sur la production de la phosphorescence et sur diverses propriétés de l'étincelle électrique. C. R. **8**. p. 493—497 (1839).

3) E. Becquerel, Mémoire sur la constitution du spectre solaire. Biblioth. univ. de Genève. **40**. p. 341—367 (1842); C. R. **14**. p. 901—903 (1842).

4) E. Becquerel, Des effets produits sur les corps par les rayons solaires. Ann. chim. et phys. (3) **9**. p. 257—322 (1843). Siehe p. 314 ff.

und durch die Strahlen von vor *O* bis nach *P*, während die Strahlen von etwa *F* 1/2 *G* bis ins Ultraroth hinein die Phosphorescenz vernichten. Bei Baryumsulfid dagegen wirken erregend die Strahlen von etwa *G* bis *P*, auslöschend alle längeren Wellen.

Aus Kalkspath stellt dann Becquerel[1]) Phosphore her, die in verschiedenen Farben leuchten, gelb, grün, auch wohl blau oder orange, ohne dass es ihm gelingt, die Ursache dieser Verschiedenheit festzustellen. Mit Gummi arabicum überzogenes Papier wird mit dem Pulver bestreut und so eine grössere gleichmässige Fläche hergestellt, auf welcher ein reines Sonnenspectrum entworfen wird. Dann entstehen immer zwei leuchtende Streifen, wie in der vorigen Arbeit beschrieben ist; die Lage und die Intensitätsverhältnisse sind verschieden für diese Phosphore. Für die Auslöschung durch die langen Wellen wird konstatirt, dass sie auf einer schnelleren Lichtabgabe beruht; wenn man also eine belichtete Schicht dem Spectrum aussetzt, so leuchtet sie anfangs unter den rothen Strahlen heller auf, als unter den blauen, wird dann aber im Roth schnell dunkel. Die Wirkung ist also gerade so, als ob die Schicht schwach erwärmt wurde. Aber Becquerel meint, es sei keine Erwärmung vorhanden.

408. Elf Jahre später folgen die beiden Hauptarbeiten von Becquerel. Die Resultate der ersten[2]) sind schon 1857 und 1858 der Pariser Academie vorgelegt worden. Er sagt hier, die Körper leuchten, wenn ihr moleculares Gleichgewicht gestört ist, bespricht die verschiedenen Erregungsarten (Temperaturerhöhung, mechanische Mittel, electrische Entladungen, Insolation), nennt einige ältere Litteratur, wendet sich endlich zur genaueren Besprechung der Insolation. Nach einer Aufzählung solcher Körper, welche die Erscheinung besonders stark zeigen, werden speciell die Sulfide erörtert, die sich nur auf trockenem Wege mit starker Erhitzung darstellen lassen. Daher ist ihre chemische Zusammensetzung unsicher, aber es scheint auch der physikalische Zustand, bedingt durch Dauer und Höhe der Erhitzung, auf Farbe und Phosphorescenzvermögen von Einfluss zu sein. — Nun werden zuerst die Darstellung der Calciumsulfide und die auftretenden Farben erörtert, dann die der Phosphore aus *Sr* und *Ba*. Aus *Al*, *Mg* und den Alcalien hat er keine Phosphore erhalten; dagegen lässt sich der Schwefel in manchen Fällen ersetzen durch *Se*, schlechter durch Cyan.

Dann werden Schichten dem Spectrum ausgesetzt. Im Allgemeinen ist die Farbe des erregten Lichtes im ganzen Spectrum überall dieselbe, und sie entspricht fast immer längeren Wellen, als das erregende Licht; er hat nur drei Phosphore gefunden, die in anderer Farbe leuchten, wenn sie von violettem Licht bestrahlt werden, als wenn sie von ultraviolettem Licht ge-

1) E. Becquerel, Note sur la phosphorescence produite par insolation. Ann. chim. et phys. (3) **22**. p. 244—255 (1848).

2) E. Becquerel, Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 5—119 (1859).

troffen werden. — Die Beschreibung der Wirkungen auf die einzelnen von ihm dargestellten Phosphore zeigt, dass alle Sulfide von *Sr* maximal erregt werden durch Strahlen bei *N*, die Selenide durch solche bei *H*, die Sulfide von *Ba* zwischen *J* und *M*, die von *Ca* zwischen *O* und *P*. Alle Substanzen zeigen ausser der Phosphorescenz auch noch Fluorescenz, d. h. schwaches Licht, solange die Bestrahlung anhält. Er meint aber, dies sei nichts anderes als sehr schnell abklingende Phosphorescenz[1]). Die Stärke des Phosphorescenzlichtes und ihre Dauer sind von einander unabhängig; bei den meisten Phosphoren ist das Licht nach wenigen Minuten verschwunden, bei andern kann es noch nach 30 Stunden sichtbar sein, beides bei solchen, die anfangs sehr stark oder sehr schwach leuchten.

Um die schnell abklingenden Phosphorescenzen zu untersuchen, construirt nun Becquerel sein Phosphoroscop, das an anderer Stelle beschrieben werden wird. Mit diesem Apparat kann man die Körper ausserordentlich kurze Zeit nach der Belichtung beobachten, und da zeigt sich, dass viele phosphoresciren, bei denen man es mit den gewöhnlichen Mitteln nicht beobachten kann. Auch findet Becquerel, dass viele Körper im ersten Moment nach der Belichtung Licht von anderer Farbe aussenden, als etwas später. Das sehr schnell abklingende Licht ist identisch mit Fluorescenzlicht, und Becquerel spricht hier entschieden aus, dass sich die beiden Phänomeen im Wesentlichen nur durch ihre Dauer unterscheiden. Viele Körper zeigen aber auch im Phosphoroscop kein Nachleuchten, z. B. Quarz, Schwefel, Phosphor, die Metalle, die Flüssigkeiten. Ueberhaupt scheint der flüssige Aggregatzustand sich mit der Phosphorescenz nicht vereinigen zu lassen.

Dann wendet sich Becquerel zur Erregung durch electrische Entladungen. Er schliesst die Körper in Glasröhren ein, in welche Platindrähte eingeschmolzen sind, und in welchen ein Gasdruck von 1—2 mm hergestellt wird. Es werden Entladungen der Electrisirmaschine oder des Ruhmkorff hindurchgesandt; dann tritt brillante Phosphorescenz auf, manchmal stärker in der Nähe der Kathode. Die Farben sind im Allgemeinen dieselben wie bei Insolation mit Sonnenlicht. Die Phosphorescenz des Glases, die schon mit dem Phosphoroscop beobachtet war, tritt hier deutlich auf.

Einen weiteren äusserst wichtigen Schritt macht Becquerel, indem er nun auch das Licht der phosphorescirenden Körper spectral zerlegt. Dabei

1) Während Becquerel immer wieder und wieder hervorhebt, es sei kein anderer Unterschied zwischen Phosphorescenz und Fluorescenz vorhanden, als der der Dauer, hat G. G. Stokes (Phil. Trans. 1852, II. p. 547—548) gemeint, es sei ein entschiedener Unterschied vorhanden. Als Gründe für diese Meinung führt er an: 1. auf einem Phosphorescenzschirm breiteten die Erregungen sich seitlich aus, in einer fluorescirenden Flüssigkeit nicht; 2. die Phosphorescenz hat Dauer, die Fluorescenz nicht; 3. die Substanzen, welche phosphoresciren und fluoresciren, sind ganz verschieden. Nur für ein Flussspathstück habe Brewster Fluorescenz und Phosphorescenz gefunden. — Heute kann man diesen dritten Grund sicher nicht mehr aufrecht erhalten, seit wir wissen, dass wir durch Aenderung des Aggregatzustandes oder der Temperatur fluorescirende Körper in phosphorescirende und umgekehrt verwandeln können.

zeigt sich, dass im Allgemeinen das Licht leidlich homogen ist, d. h. sich nur über ein kleines Stück des Spectrums erstreckt, während es in anderen Fällen, z. B. beim Urannitrat, sich aus orange, gelb, grün und blau zusammensetzt. Den Schluss der Abhandlung bilden Untersuchungen über den Einfluss der konstanten Temperatur des Phosphors während Bestrahlung und Phosphorescenz auf die Farbe und Intensität des ausgesandten Lichtes. Beide sind variabel, aber in ganz regelloser Weise; im Allgemeinen wird oberhalb 200° C die Phosphorescenz sehr schwach.

409. Noch in demselben Jahre erscheint eine zweite umfangreiche Abhandlung von Becquerel[1]), in welcher die genauere Untersuchung des spectroscopisch zerlegten Phosphorescenzlichtes einer grossen Zahl von Körpern beschrieben wird. Belichtet wird mit weissem Licht im Phosphoroscop. Die Zahl der Körper, die so Phosphorescenz zeigen, ist ausserordentlich gross; zu den nicht phosphorescirenden werden gezählt: *Si*, die Metalle, die meisten Metallsalze. Das erregte Licht ist immer von grösserer Wellenlänge als das erregende, höchstens von gleicher.

Das wichtigste Neue, was Becquerel hier mittheilt, ist die Thatsache, dass das Phosphorescenzlicht einiger Körper aus einer Anzahl schmaler Banden oder Linien bestehen kann. So giebt ausgeglühte Thonerde rothes Licht, welches sich durch das Spectroscop in 4 schmale Bänder zwischen *a* (719) und *D* (589) zerlegen lässt; erregt man nicht mit weissem Licht, sondern mit dem Theil des Spectrums von *A* bis *B*, so erscheinen nur die beiden ersten Phosphorescenzbänder. — Solche discontinuirliche Spectra werden namentlich noch bei Calciumphospat, Flussspath, Uransalzen, Anthracen (Chrysogen) gefunden. Beim Flussspath leuchten die verschiedenen Banden verschieden lange; dadurch erklärt sich der allmähliche Farbenwechsel des Phosphorescenzlichtes. — Beim Urannitrat erhält man 8 leuchtende Bänder zwischen *C* und *F*, die eine regelmässig gebaute Serie zu bilden scheinen; die Serie scheint durch die Absorptionsbänder, die das Urannitrat zeigt, fortgesetzt zu werden. — In allen untersuchten Fällen ist das Phosphorescenzlicht identisch mit dem Fluorescenzlicht, ein abermaliger Beweis, dass beide Erscheinungen identisch sind. — Flüssigkeiten, die schön fluoresciren, haben nie ein Nachleuchten im Phosphoroscop gezeigt, d. h. niemals Phosphorescenz; wenn man das schön phosphorescirende Urannitrat durch geringe Erhöhung der Temperatur schmilzt, verschwindet alles Licht im Phosphoroscop, um wieder zu erscheinen, sobald die Substanz fest wird.

Becquerel theilt mit, dass er auch einige Versuche über das Licht gemacht habe, welches von phosphorescirenden Körpern ausgesandt wird, wenn sie in stark evacuirten Geisslerröhren den Entladungen ausgesetzt werden. Doch wird diese Methode der Kathodophosphorescenz, welche später in

1) E. Becquerel, Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Composition de la lumière émise. Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 40—124 (1859).

den Händen von Crookes zu so interessanten Resultaten geführt hat, nicht genauer erforscht. — Endlich wird gezeigt, dass das Phosphorescenzlicht seinerseits Phosphorescenz erregen oder photographische Platten schwärzen kann.

410. Im nächsten Jahre veröffentlicht Becquerel[1]) den ersten Versuch, das Abklingen des Phosphorescenzlichtes zu messen, wozu er ein Polarisationsphotometer verwendet: Die Differenzen der Logarithmen der Helligkeit sind proportional den Differenzen der Zeiten, — falls das emittirte Licht während der ganzen Abklingungszeit constante Zusammensetzung behält. Die im ersten Augenblick emittirte Lichtmenge ist stets proportional der erregenden, der Factor aber nicht grösser, als ein oder zwei Milliontel.

Nach einer Notiz[2]) über die künstliche hexagonale Blende (Zinksulfid) und nach einer Bestätigung[3]) der Stokes'schen Regel für Phosphorescenz, folgt im Jahre 1872 wieder eine ausführliche Arbeit[4]), welche eine grosse Zahl von Uransalzen behandelt; hier giebt Becquerel Messungen der Phosphorescenzbanden in Wellenlängen, und glaubt ein ziemlich complicirtes Gesetz für die Lage dieser Banden aufstellen zu können.

Becquerel[5]) wendet dann in mehreren Abhandlungen die Auslöschung der Phosphorescenz durch lange Wellen an, um das ultrarothe Sonnenspectrum zu untersuchen, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll, ebenso wie über seine Betheilung an dem Streite zwischen Lecoq und Crookes.

Damit ist diese Reihe äusserst werthvoller Arbeiten beendet. Man sieht, dass Becquerel dadurch dieses Gebiet auf ein ganz anderes Niveau gebracht hat; durch Einführung des Phosphoroscops und durch Anwendung des Spectroscops hat er zahlreiche Fragen einer Lösung zugänglich gemacht, an die seine Vorgänger nicht einmal gedacht haben, und hat als erster eine quantitative Messung vorzunehmen gewagt. Eine theoretische Erklärung der Phosphorescenz hat er freilich nicht geliefert, auch nicht versucht; er begnügt sich mit der Angabe, die Phosphorescenz trete auf, „lorsque l'équilibre moléculaire est troublé", worunter man sich Alles mögliche denken kann; er scheint im Wesentlichen an electrische Vorgänge zu denken, also etwa die Anschauungen von Grotthuss zu theilen. Aber gerade den Umstand, dass

1) E. Becquerel, Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Intensité de la lumière émise. C. R. **51.** p. 921—925 (1860).

2) E. Becquerel, Note sur la phosphorescence de la blende hexagonale. C. R. **63.** p. 142—146 (1866).

3) E. Becquerel, Recherches sur les effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Réfrangibilité des rayons actifs. C. R. **69.** p. 994—1004 (1869).

4) E. Becquerel, Mémoire sur l'analyse de la lumière émise par les composés d'uranium phosphorescents. Ann. chim. et phys. (4) **27.** p. 539—579 (1872); C. R. **75.** p. 296—303 (1872).

5) E. Becquerel, Sur la détermination des longueurs d'onde des rayons de la partie infrarouge du spectre, au moyen des effets de phosphorescence. C. R. **77.** p. 302—304 (1873). Sur l'observation de la partie infrarouge du spectre solaire au moyen des effets de phosphorescence. Arch. sc. phys. et nat. (4) **57.** p. 506—518 (1876); C. R. **83.** p. 249—255 (1878); Ann. chim. et phys. (5) **10.** p. 5—13 (1877); J. de phys. **6.** p. 137—144 (1877). Sur les phosphorographies du spectre solaire. J. de phys. (2) **1.** p. 139—140 (1882).

er keine vagen Hypothesen aufstellt, sondern erst einmal feste experimentelle Grundlagen zu gewinnen sucht, möchte ich als einen Hauptvorzug der Becquerel'schen Arbeiten betrachten.

411. Aus dem Zeitraum von etwa 40 Jahren, über welchen sich die Arbeiten von Becquerel erstrecken, sind noch einige andere Veröffentlichungen zu erwähnen, die freilich meist geringe oder keine Bedeutung haben. Dahin gehören Versuche von Draper[1]) am Flussspath, Bemerkungen von Osann[2]) und von Bohn[3]), der wieder einmal das Phosphoresciren des Flussspaths als ein Verbrennen erklärt. Kindt[4]) findet, — 8 Jahre nach der entsprechenden Abhandlung von Becquerel, — dass das Phosphorescenzlicht des Flussspaths ein discontinuirliches Spectrum gebe. Auch sonst folgen zahlreiche Notizen über Flussspath: Wyrouboff[5]) erklärt, dessen Leuchten beruhe auf der Anwesenheit organischer Substanzen, wogegen Forster[6]) Widerspruch erhebt; Hagenbach[7]) sagt, das Fluorescenzlicht sei verschieden vom Phosphorescenzlicht, ersteres continuirlich, letzteres discontinuirlich; Living[8]) dagegen zeichnet ein discontinuirliches Fluorescenzspectrum: alle Flussspathe zeigen zwei Bänder, manche noch vier mehr. Schneider[9]) ist nicht ganz einverstanden mit Becquerel; wie dieser meint er, die Grundursache der Phosphorescenz „in einer Veränderung der Gleichgewichtslage der Molecüle" suchen zu sollen, aber er will nicht annehmen, dass dadurch zunächst electrische Wirkungen erregt werden, die ihrerseits das Licht hervorrufen, wie Becquerel wohl gelegentlich angedeutet hat. — Ghaye[10]) beobachtet phosphorescirenden Schnee; seine Beobachtung wird freilich recht bedenklich durch die Angabe, dass auch die durch Schmelzen entstandenen Wassertröpfchen geleuchtet haben. — Forster[11]) macht ausführliche Angaben über die Darstellung von Phosphoren aus *Sr*-, *Ba*-, *Ca*-Verbindungen.

---

1) J. W. Draper, On the phosphorescence of bodies. Phil. Mag. (4) 1. p. 81—100 (1851).

2) H. Osann, Ueber die Erscheinungen der Fluorescenz mit Hinblick auf die der Phosphorescenz und des electrischen Lichtes. Verhandl. physik.-med. Ges. Würzburg. **5**. p. 394—406 (1854). Einige Bemerkungen über Fluorescenz. Pogg. Ann. **94**. p. 640—642 (1855).

3) C. Bohn, Ueber negative Fluorescenz und Phosphorescenz. Pogg. Ann. **130**. p. 367 bis 392 (1867).

4) G. Ch. Kindt, Phosphorescenzlicht. Pogg. Ann. **131**. p. 160 (1867).

5) G. Wyrouboff, Bull. soc. chim. 1866. p. 334 *; J. f. pract. Chem. **100**. p. 58—62 (1867).

6) A. Forster, Notiz zur Kenntniss der Phosphorescenz durch Temperaturerhöhung. Pogg. Ann. **143**. p. 658—660 (1871).

7) E. Hagenbach, Ueber das Aufleuchten, die Phosphorescenz und Fluorescenz des Flussspathes. Ber. chem. Ges. **10**. p. 2232 (1877).

8) G. D. Liveing, Note on the spectra of calcium fluoride. Proc. Cambridge Phil. Soc. **3**,3. p. 96—98 (1878).

9) J. Schneider, Ueber Phosphorescenz durch mechanische Mittel. Pogg. Ann. **96**. p. 282—287 (1855).

10) M. Ghaye, Note sur la phosphorescence de la neige, observée le 5. déc. 1855. Bull. acad. belg. **23**. I. p. 256—257 (1855).

11) A. Forster, Ueber Darstellung künstlicher Leuchtsteine. Pogg. Ann. **133**. p. 94—121, 228—258 (1868).

412. 1879 beginnt die eingehende Untersuchung über die Wirkung der Kathodenstrahlen auf ins Vacuum eingeschlossene Substanzen: Goldstein[1]) findet, dass dabei Platindoppelcyanüre, kohlensaure Erden, Uransalze, Alcalihydrate phosphoresciren. Crookes[2]) macht seine ersten Versuche auf diesem Gebiet, und erklärt das Leuchten als Folge von Stössen, welche von Theilchen hervorgebracht werden, die mit enormer Geschwindigkeit von der Kathode abfliegen. Dagegen polemisirt Wiedemann.[3]) Die weitere Entwicklung dieses Gebietes soll in einem besonderen Abschnitt besprochen werden.

Vom Jahre 1880 an beginnen die Publicationen über Phosphorescenz sich so zu mehren, dass ich nur diejenigen in dieser historischen Uebersicht erwähnen kann, die einen wirklichen Fortschritt bringen.

413. Die von E. Becquerel eingeführte Methode, ultrarothe Strahlung, durch ihre auslöschende Wirkung auf vorher belichtete phosphorescirende Schichten sichtbar zu machen, wird von seinem Sohne H. Becquerel[4]) in einer grösseren Anzahl trefflicher Abhandlungen weiter ausgebildet und zur Wellenlängenbestimmung in Emissions- und Absorptionsspectren benutzt. Draper[5]) führt eine schöne Modification der Methode ein, indem er die vom Spectrum erregte Phosphorescenzplatte mit einer photographischen Platte in Contact bringt; dann erhält man auf dieser ein dauerndes Bild des Spectrums. In dieser Art hat Lommel[6]) sehr gute Abbildungen des ultrarothen Sonnenspectrums erhalten. Neuerdings hat wieder Lehmann[7]) die Methode aufgenommen.

Auch die Frage, welche Function der Zeit die Intensität des Phosphorescenzlichtes ist, nach welchem Gesetze dasselbe nach der Erregung abklingt, findet vielfache Bearbeitung; ich nenne hier nur Darwin, E. Wiedemann, H. Becquerel, Henry, ohne auf das Einzelne einzugehen (siehe Abschnitt IV).

414. Von den ersten Zeiten der Darstellung künstlicher Phosphore an haben alle Forscher die grosse Unsicherheit in der Erzielung hell leuchtender Producte hervorgehoben. Auch wenn sie mit ganz demselben Material in ganz derselben Weise verfahren, ergeben sich bald sehr kräftige, bald sehr schwache Phosphore, bald gelb, bald grün oder blau leuchtende. Die meisten

1) E. Goldstein, Ueber die durch electrische Strahlen erregte Phosphorescenz. Ber. Wien. Acad. **80**. II. p. 151—156 (1879).

2) W. Crookes, De la lumière verte et phosphorescente du choc moléculaire. C. R. **88**. p. 283—284 (1879).

3) E. Wiedemann, Ueber das durch electrische Entladungen erzeugte Phosphorescenzlicht. Wiedem. Ann. **9**. p. 157—160 (1880).

4) H. Becquerel, C. R. **96**. p. 121—124, 1215—1218, 1853—1856 (1883); C. R. **97**. p. 71—74 (1883); Ann. chim. et phys. (5) **30**. p. 5—68 (1883); C. R. **99**. p. 374—376, 417 bis 420 (1884).

5) J. W. Draper, Amer. J. (3) **21**. p. 171—182 (1881); Phil. Mag. (5) **11**. p. 157—169 (1881).

6) E. Lommel, Sitzungsber. math.-phys. Kl. d. bayer. Akad. **18**. p. 397—403 (1888) **20**. p. 84—87 (1890); Wiedem. Ann. **40**. p. 681—690 (1890).

7) H. Lehmann, Beitrag zur Kenntniss der ultrarothen Emissionsspectra der Elemente. Physik. Zs. **5**. p. 823 (1904).

erklärten diese Unterschiede durch die nicht genau zu bestimmende Höhe der Calcinationstemperatur und die verschiedene Dauer der Erhitzung; dadurch würden physikalische Unterschiede in den Leuchtsteinen bedingt. Wenn auch diese Umstände mitwirken, so hätte man doch leicht schliessen können, dass sie nicht die Hauptursache der Unterschiede sind, wenn man an die verschiedene Thermoluminescenz der Flussspathe gedacht hätte, die stark oder schwach, und in allen möglichen Farben leuchten können. Nur sehr wenige Beobachter scheinen eine Ahnung gehabt zu haben, dass Spuren chemischer Verunreinigungen alle Unterschiede bedingen. So schreiben ja schon einige der ältesten Forscher vor, man dürfe die Steine nicht in eisernen Mörsern pulvern, der Rost des Ofens müsse aus Messing sein, u. dergl.; aber es scheint ihnen der Grund dieser Vorschriften vollkommen dunkel geblieben zu sein. Manche geben sogar direct fälschlich an, die Substanzen müssten so weit wie möglich chemisch rein sein, und schreiben Misserfolge Verunreinigungen zu. Der erste, der absichtlich winzige Mengen verschiedener Metalle zu Austernschalen fügt und dadurch verschiedenfarbiges Licht erzielt, ist Wilson, aber auch ihm bleibt es verborgen, dass solche Zusätze erst die Phosphorescenz bedingen. Auch E. Becquerel bemerkt wiederholt den grossen Einfluss kleiner Beimengungen, namentlich von *Mn*, gesteht aber doch, dass er die Gründe für die Verschiedenheit der Resultate nicht habe aufklären können.

Der erste, der hier erhebliche Fortschritte bringt, ist Verneuil[1]). Er analysirt ein im Handel befindliches Leuchtpulver aus Muschelschalen, findet, dass es neben dem Sulfid von *Ca* noch das Oxyd, das Sulfat und das Carbonat enthalte, Spuren von *Si*, *Mg*, Phosphate der Alcalien, und Spuren von *Bi*-sulfid. Letztere bedingen die starke violette Phosphorescenz. Er stellt dann Pulver mit Zusätzen aller möglichen Metalle her, zeigt, dass zu grosse Zusätze die Phosphorescenz schwächen, findet, dass ganz reines *Ca*-sulfid gar nicht phosphorescirt. — In einer zweiten Abhandlung[2]) untersucht er, warum aus der Muschel Hypopus vulgaris ein heller Phosphor bereitet werden könne; er findet, dass neben dem *Ca*-sulfid Verunreinigungen durch *Bi*, *Na*-Carbonat und Chlorid, *Ca*-sulfat gerade im richtigen Verhältniss vorhanden seien, dass man eventuell durch Zusatz dieser Stoffe die Phosphorescenz verbessern könne. Es handelt sich immer nur um Spuren, 1 Tausendstel oder weniger, so dass die Anwesenheit dieser Verunreinigungen früher der Analyse leicht entgehen konnte. — Bei weiteren Arbeiten aber gelingt es Verneuil[3]) nicht, auch in der Zinkblende solche Verunreinigungen als wirksam nachzuweisen. Verneuil sucht natürlich auch eine Erklärung; er sagt, die Zusätze dienten zum Theil

---

1) A. Verneuil, Sur la préparation du sulfure de calcium à phosphorescence violette. C. R. **103**. p. 600—603 (1886).

2) A. Verneuil, Sur les causes déterminantes de la phosphorescence du sulfure de calcium. C. R. **104**. p. 501—504. (1887).

3) A. Verneuil, Recherches sur la blende hexagonale phosphorescente. C. R. **106**. p. 1104—1106, **107**. p. 101—104 (1888).

nur als Schmelzmittel; „toute matière capable de vitrifier la surface du sulfure de calcium sans la colorer rend ce produit très phosphorescent.“ — Eigentlich wäre freilich jetzt erst zu erklären, warum ein verglastes Product gut phosphorescirt.

Die durch Crookes angeregte Methode der Untersuchung der seltenen Erden durch Kathodophosphorescenz hat dann sehr erheblich zum Verständniss der Phosphore beigetragen. Z. B. die früher erwähnte Phosphorescenz der Thonerde, die E. Becquerel fand, die dann Crookes beim Rubin unter Kathodenstrahlen wieder beobachtete, hat zu zahlreichen Publicationen Veranlassung gegeben; Lecoq behauptet, sicher mit Recht, dass nur Verunreinigung durch Chrom die Phosphorescenz bedinge. Im Anschluss an diese Beobachtung hat Lecoq noch zahlreiche Zusätze zu Thonerde, Kalk, Gallin u. s. w. untersucht.

415. Die Versuche von Verneuil werden fortgesetzt durch Klatt und Lenard[1]). Auch sie finden, dass reines *Ca*-sulfid nicht merkbar phosphorescirt, sondern dass Zusätze nöthig sind. Verneuil hatte nicht bestimmt ausgesprochen, wie Klatt und Lenard das thun, dass zwei Zusätze nöthig sind: ein Metall und ein anderer Körper, meist ein *Na*-Salz, aber auch Flussspath oder anderes. Die Autoren finden *Cu*, *Bi*, *Mn* als wirksame Metalle; jedem derselben entspricht ein bestimmtes Band im Phosphorescenzspectrum, dem *Mn* bei 611, dem *Cu* bei 511, dem *Bi* bei 455. Da sie noch ein viertes Band bei 417 finden, meinen sie, es müsse noch ein viertes Metall zugegen sein, dessen Natur sie aber nicht aufklären können und das sie zunächst ζ nennen. Von dem zweiten Zusatz sagen sie, ähnlich wie Verneuil, er müsse ein farbloses schmelzbares Salz sein, welches die Oberfläche des Schwefelcalciums überzieht. — Chloride erwiesen sich als zweiter Zusatz unbrauchbar, wahrscheinlich weil das Chlor leicht flüchtige Verbindungen mit den Metallen bildet, die beim Calciniren verdampfen, so dass dadurch das Metall beseitigt wird.

In einer sehr viel späteren Arbeit führen Lenard und Klatt[2]) diese Untersuchungen fort. Das ζ erweist sich als *Pb*; daneben sind noch *Ag*, *Zn*, *Ni*, *Sb* wirksam. Es zeigt sich jetzt, dass jedes Metall mehrere Bänder erzeugt, die verschieden intensiv sind, und verschieden lange leuchten. Die Zusätze, hauptsächlich Alcalien, ändern sowohl Intensität als Leuchtdauer der einzelnen Bänder, nicht ihre Lage. Die Intensität der einzelnen Banden hängt ausserdem von der Temperatur des Phosphors in hohem Grade ab. — Der weitere Inhalt der umfangreichen und wichtigen Arbeit gehört nicht hierher. — Aehnliche Untersuchungen macht auch de Visser[3]).

---

1) V. Klatt und Ph. Lenard, Ueber die Phosphorescenzen des Kupfers, Wismuths und Mangans in den Erdalcalien. Wiedem. Ann. **38**. p. 90—107 (1889).

2) Ph. Lenard und V. Klatt, Ueber die Erdalcaliphosphore. Drude's Ann. **15**. p. 225 bis 282, 425—484, 633—672 (1904).

3) L. E. O. de Visser, Essai d'une theorie sur la phosphorescence de longue durée, specialement sur celle des sulfures alcalino-terreux. Receuil d. trav. chim. des Pays-Bas. **20** p. 435—456 (1901); Sur la phosphorescence du sulfure de calcium bismuthifère préparé en présence de traces de sodium. Ibid. **22**. p. 133—138 (1903).

416. Eine sehr interessante Beobachtung von Wiedemann[1]) sei hier noch erwähnt, die für den Zusammenhang von Fluorescenz und Phosphorescenz von Bedeutung ist: während man an Lösungen fluorescirender Körper niemals Phosphorescenz beobachtet hatte, tritt solche auf, wenn man die Lösungen etwa durch Gelatine starr macht.

Die Frage, wie nimmt die Intensität des Phosphorescenzlichtes nach der Erregung mit der Zeit ab, nach welchem Gesetze findet das Abklingen statt, war zuerst durch E. Becquerel gestellt und ihre Beantwortung versucht worden. Sie ist später sehr häufig wieder aufgenommen worden, ich nenne noch Buchner, Micheli, aus neuester Zeit namentlich Nichols und Merritt. Das Abklingen muss natürlich für jedes einzelne Band des Phosphorescenzlichtes untersucht werden, und da die Schnelligkeit des Abklingens in hohem Grade von der Temperatur abhängt, ist diese natürlich auch zu berücksichtigen. Da bei niedriger Temperatur das Leuchten lange Zeit dauert, aber schwach ist, bei hoher Temperatur die Lichtemission stark, aber kurze Zeit dauernd ist, so wäre eine Untersuchung darüber, ob die Quantität des überhaupt aussendbaren Lichtes in allen Fällen die gleiche ist, höchst interessant. Derartige Versuche sind aber nur von Micheli[2]) unternommen worden.

417. Der grosse Einfluss der Temperatur auf die Austreibung des Lichtes ist bei allen Versuchen über Thermophosphorescenz in die Augen springend: wenn ein Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu leuchten aufgehört hat, so erhält man ein neues Lichtquantum, wenn man ihn auf 100^0 erhitzt; ist er dabei dunkel geworden, so kann eine Erwärmung auf 200^0 wieder Licht geben, u. s. w. Dabei schien die Temperatur für maximale Helligkeit bei verschiedenen Körpern eine verschiedene zu sein, und es lag die Vermuthung nahe, dass manche Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur schlecht oder gar nicht phosphoresciren, bei tieferer Temperatur heller leuchten können. Diese Vermuthung hat man denn auch bestätigen können, und namentlich seit durch die flüssige Luft sehr tiefe Temperaturen leicht erreichbar geworden waren, sind zahlreiche Beobachtungen über den Einfluss tiefer Temperatur, und im Zusammenhang damit über den Einfluss der Temperatur überhaupt gemacht worden. Es seien hier genannt: Dewar, Pictet und Altschul, Trowbridge, Lumière, Micheli, Precht, Nichols und Merritt.

418. Eine ebenfalls alte oft angegebene Thatsache ist die Entfärbung von Flussspath bei Erhitzung und dabei stattfindender Thermophosphorescenz. Der entfärbte Stein phosphorescirt nicht mehr, aber sowohl Farbe wie Leuchtfähigkeit kann ihm durch electrische Entladungen wieder gegeben werden. Eine analoge Erscheinung beobachtete Goldstein: viele Salze der Alcalien phosphoresciren unter Einwirkung von Kathodenstrahlen und gleichzeitig

1) E. Wiedemann, Optische Notizen. Sitzungsber. d. physikal.-medic. Soc. Erlangen 1887.

2) F. J. Micheli, Influence de la température sur la lumière émise par les corps phosphorescents. Arch. sc. phys. et nat. (4) 12. p. 5—34 (1901).

ändert sich ihre Farbe; beispielsweise wird das weisse Chlornatrium bläulich gefärbt; die Phosphorescenz nimmt ab, wie die Färbung zunimmt, und hört schliesslich auf. Lässt man das Salz längere Zeit liegen, oder erhitzt es, so verschwindet die Färbung wieder und gleichzeitig ist das Phosphorescenzvermögen wiederhergestellt. Aehnliches hat sich auch in anderen Fällen gezeigt, aber die Ansichten sind noch getheilt, ob wir es hier mit einer chemischen Aenderung, z. B. der Entstehung von Natriumsubchlorid, zu thun haben, oder ob nur physikalische Aenderungen vorliegen.

419. Dass nach Entdeckung der Röntgenstrahlen auch ihre Einwirkung auf die phosphorescirenden Körper untersucht wurde, versteht sich von selbst, und ebenso ging es mit den Strahlen des Radiums. Wie schon bei den bis dahin bekannten Erregungsarten zeigt sich auch hier, dass im Allgemeinen alle Anregungsarten gleich wirken, dass aber doch im Speciellen eine ganze Anzahl von Unterschieden vorhanden sind; einige Körper werden nur durch einzelne Anregungsarten phosphorescirend, die Farbe des Lichtes und sein Spectrum ist nicht in allen Fällen das gleiche u. s. w. Daraus ist aber noch nicht zu schliessen, dass es sich überall um verschiedene Erscheinungen handle; es kann auch nur die verschiedene Intensität der Anregung an den Unterschieden schuld sein.

Im Radium hat man auch zum ersten Male ein Beispiel eines dauernd, ohne äussere Anregung, phosphorescirenden Körpers kennen gelernt. Der Name Phosphorescenz ist hier freilich eigentlich nicht mehr am Platze, nachdem es zuerst Sir William und Lady Huggins gelungen ist, zu zeigen, dass nicht das Radiumpräparat selbst, sondern die dasselbe umgebenden Gase leuchten. Wir haben hier also offenbar denselben Vorgang, den wir sonst in Geisslerröhren zu beobachten gewohnt sind, und für das Leuchten der Gase in diesen gebrauche ich nicht den Namen der Phosphorescenz. — Ein Leuchten ohne äussere Anregung hat sich dann auch bei der Emanation, beim Radiotellur gefunden. Erwähnenswerth ist auch noch das sogenannte Scintilliren der Sidotblende, welches zuerst Crookes unter Einwirkung von Radium beobachtete. Später hat sich gezeigt, dass es auch durch Ozon hervorgebracht wird, ja dass es ohne alle nachweisbare Anregung dauernd stattfindet. Man hat dann darin eine Art von Triboluminescenz sehen wollen.

Nur erwähnen will ich hier Arbeiten von Le Bon[1]) über „schwarzes Licht“ und dessen Wirkung auf Phosphore oder Aussendung von Phosphoren; es handelt sich dabei um ultrarothe Strahlen einerseits, um so schwaches Phosphorescenzlicht andererseits, dass es nicht mehr auf das Auge wirkt, wohl aber noch auf die photographische Platte bei genügend langer Einwirkung. Die Arbeiten enthalten ein Gemisch längst bekannter Beobachtungen, manchmal sehr überraschend aussehender Anwendungen, und phantastischer

1) G. Le Bon, Siehe namentlich: Revue scientifique (4) **11.** p. 106—109, 161—167 (1899); ibid. (4) **14.** p. 289—305, 327—341 (1900).

oder falscher Vorstellungen, wie z. B., dass Wärmestrahlen nicht durch Eis hindurchgehen könnten.

Ich habe die zahlreichen Theorieen, welche bis zum Jahre 1850 für die Phosphorescenz aufgestellt worden sind, ausführlich besprochen. Natürlich hat es auch seit jener Zeit an solchen nicht gefehlt; sie sollen an anderer Stelle behandelt werden. Hier genüge es hervorzuheben, dass immer mehr electrische Erklärungsweisen in den Vordergrund getreten sind, dass Ionen, in neuester Zeit Electronen auch in der Deutung der Phosphorescenz eine hervorragende Rolle spielen.

ZWEITER ABSCHNITT.

Die Erregung der Phosphorescenz.

420. Die Phosphorescenz eines Körpers, welcher derselben überhaupt fähig ist, kann in der Regel auf sehr verschiedene Art hervorgerufen werden. Damit ist aber nicht gesagt, dass jede Erregungsart auf alle Körper wirkt; es liessen sich zahlreiche Beispiele anführen, wo die eine oder andere Erregungsart unwirksam bleibt. Im Ganzen kann man sagen, dass Kathodenstrahlen das am meisten energische Mittel bilden.

Wenn man denselben Körper auf verschiedene Weise anregt, z. B. durch Licht, durch Wärme, durch Kathodenstrahlen u. s. w., so scheint im Allgemeinen das erregte Phosphorescenslicht immer das gleiche zu sein, — in demselben Sinne, wie wir sagen, das Emissionsspectrum eines Elementes sei immer das gleiche. Das Phosphorescenzlicht setzt sich aus einem oder mehreren Bändern zusammen, deren Zahl in manchen Fällen, namentlich bei den seltenen Erden, sehr gross werden kann, wobei sich gleichzeitig die Bänder in mehr oder weniger unscharfe Linien verwandeln. Von den möglichen Banden treten aber bei einer bestimmten Erregungsart nicht alle mit unveränderlicher Intensität auf, und diese Variationen gehen oft bis zum Fehlen mancher Bänder. So kann sich die Farbe und das Spectum desselben Körpers erheblich ändern, gerade so, wie wir bei der gewöhnlichen Emission Unterschiede des Flammen-, Bogen-, Funkenspectrums haben. Weitere kleine Unterschiede können dadurch hervorgebracht werden, dass das Phosphorescenzspectrum von der Temperatur des Phosphors abhängt und manchmal die Erregung selbst diese Temperatur ändert, z. B. bei den Kathodenstrahlen.

Die Untersuchung der Phosphorescenzspectra ist indessen bisher so ungenügend durchgeführt, beschränkt sich auf so wenige Stoffe, dass man nur sagen kann, das Spectrum *scheine* unabhängig von der Art der Erregung zu sein. Erschwert wird eine genauere Einsicht auch dadurch, dass selten derselbe Beobachter an demselben Material die verschiedenen Arten der Erregung geprüft hat; da, wie wir sehen werden, die Phosphorescenz oft nur

auf Spuren von Verunreinigungen beruht, so besagen offenbar Unterschiede, die an verschiedenen Materialien gefunden sind, gar nichts.

421. Ich will folgende Erregungsarten unterscheiden und einzeln besprechen:

1. Erregung durch Licht. Unter Anlehnung an die von E. Wiedemann eingeführte Terminologie kann man von Photophosphorescenz sprechen.
2. Erregung durch Wärme, als Thermophosphorescenz zu bezeichnen. Es wird sich zeigen, dass dies im Wesentlichen nichts anderes ist, als Photophosphorescenz, da die Körper vorher belichtet sein müssen, wenn sie thermophosphoresciren sollen.
3. Erregung durch mechanischen Angriff: Reiben, Schlagen, Spalten u. s. w. Dann kann man von Tribophosphorescenz sprechen. Wahrscheinlich sind hierher auch die Lichterscheinungen beim Auflösen und beim Krystallisiren zu rechnen, die als Lyophosphorescenz und Krystallophosphorescenz bezeichnet werden.
4. Erregung durch Funken. Es wird zu besprechen sein, in wie weit die Erscheinungen durch das Licht des Funkens hervorgebracht werden, also unter 1. fallen, oder anderer Herkunft sind.
5. Erregung durch Kathodenstrahlen, Kathodophosphorescenz.
6. Erregung durch Röntgenstrahlen.
7. Erregung durch Kanalstrahlen.
8. Erregung durch radioactive Substanzen.

422. Meist findet man, schon in den ältesten Werken, noch eine Art der Phosphorescenz angeführt, welche die Autoren gewöhnlich als „freiwillige Phosphorescenz“ bezeichnen, d. h. als solche, welche keiner Anregung bedarf. Sie rechnen dazu vornehmlich die leuchtenden Thiere und Pflanzen, ferner das Leuchten von Phosphor und dergl. Körper. Es scheint zwar aussichtslos, wenn man den Versuch machen wollte, den Namen: „phosphorescierende Pflanzen oder Bacterien“ ausrotten zu wollen. Allein es ist sicher, dass diese Vorgänge mit der eigentlichen Phosphorescenz nichts zu thun haben. Das Characteristische der Phosphorescenz möchte ich, wie ich schon in der Einleitung bemerkte, darin sehen, dass wir einen reversiblen Process vor uns haben, dass durch die „Anregung“ irgend eine Aenderung in dem Körper vorgenommen wird, die nachher von selbst zurückgeht, und bei diesem Rückgang mit Lichtentwicklung verbunden ist. Der Process kann beliebig oft wiederholt werden. Bei den leuchtenden Thieren und Pflanzen, ebenso bei dem Leuchten z. B. von Na, von K, von P an der Luft, haben wir es aber zweifellos mit einem chemischen Process, wahrscheinlich mit einer Oxydation zu thun. Die Thier- und Pflanzenkörper entwickeln irgend welche Stoffe, die mit dem Sauerstoff der Luft oder des Wassers eine langsame Verbindung eingehen, verbrennen, und diese Verbrennung ist mit Lichtentwicklung verbunden. Ist die Oxydation vollendet, so kann derselbe Stoff nicht von neuem leuchten, sondern es wird neues „Brennmaterial“ producirt.

Freilich sind die Vorgänge bei leuchtenden Thieren und Pflanzen noch sehr wenig aufgeklärt; aber das eben Gesagte entspricht der Vorstellung, die man sich aus dem Studium der einschlägigen Litteratur bilden kann. Ich rechne daher diese Erscheinungen nicht zur Phosphorescenz und werde sie demgemäss nicht besprechen.

1. Erregung der Phosphorescenz durch Licht.

423. Wenn wir von den alten sagenhaften Erzählungen über Edelsteine, die im Dunkeln leuchteten, — und die bald von einem Storch in den Schoss einer Frau, bald von Zigeunern in den Busen einer Frau geworfen sein sollen, — und von der Angabe des nicht immer zuverlässigen Benvenuto Cellini[1]) aus dem Jahre 1568, dass er einen im Dunkeln leuchtenden Diamant gesehen habe, — absehen, so scheint van Helmont[2]) der erste gewesen zu sein, der einen Stein phosphoresciren sah. Er nennt ihn silex und beschreibt die Erscheinung im Jahre 1600 (?) so genau, dass kein Zweifel über die Realität der Beobachtung bestehen kann. — Kurz darauf folgt, etwa 1603, die Entdeckung des Bologneser Phosphors, des Ba-sulfids, welches den ersten künstlichen Phosphor repräsentirt.

Im Jahre 1662 folgt die Beobachtung von Boyle[3]) an Diamanten, im Jahre 1673 der zweite künstliche Phosphor von Balduin[4]), *Ca*-nitrat. — Neue Phosphore lehrt Du Fay[5]) bereiten, indem er z. B. Belemnite, Topas, Gyps calcinirt; ebenso findet er einige Mineralien, calcinirtes Elfenbein, Knochen, Austerschalen, Eierschalen u. a. phosphorescirend, auch einige Diamanten.

Ungemein wird die Zahl der bei Belichtung phosphorescenzfähigen Körper vermehrt durch Beccari[6]), der fast alle Körper ausser den Metallen als Phosphore erkennt, die organischen Körper meist nur nach Erhitzung.

Canton[7]) lehrt 1768 die bequeme Darstellung von Kalkphosphoren aus Austerschalen, Wilson[8]) erzielt verschiedenfarbiges Licht durch Metallzusätze, ohne den Grund zu verstehen, ebenso ergeht es Marchetti.[9]) — John[10]) fügt zu den künstlichen Phosphoren aus *Ca* und *Ba* solche aus *Sr*. — Dessaignes[11]) untersucht, wie er sagt, tous les corps de la nature, und gelangt zu dem falschen Schluss, dass alle Körper phosphoresciren, welche weder gute Leiter noch vollkommene Isolatoren seien, wie auch sonst seine Arbeiten voller falscher Schlüsse sind.

424. Ausserordentlich gross ist auch die Zahl der Körper, bei denen Placidus Heinrich[12]) Phosphorescenz findet. Er untersucht zuerst die Körper in ihrem natürlichen Zustand, giebt an, dass namentlich kalkhaltige Körper gut phosphoresciren, doch hänge das Licht von der mit dem Kalk verbundenen Säure ab. Körper „aus dem Kiesel-, Thon- und Talkerde-

1) Vgl. p. 606. 2) Vgl. p. 604. 3) Vgl. p. 606. 4) Vgl. p. 607.
5) Vgl. p. 613. 6) Vgl. p. 615. 7) Vgl. p. 618. 8) Vgl. p. 620.
9) Vgl. p. 622. 10) Vgl. p. 629. 11) Vgl. p. 630. 12) Vgl. p. 635.

Geschlecht" phosphoresciren schwach. Die Salze leuchten gut, Metalle und „brennbare Mineralien" nicht; zu letzteren rechnet er Schwefel, Kohlen, Erdpech, Achat und Anderes. Bernstein phosphorescirt. — Aus dem Thier- und Pflanzenreich findet er zahlreiche Phosphore, namentlich wenn die Stoffe getrocknet oder gebleicht sind. Er findet überhaupt, wie schon früher z. B. Beccari und Wilson, dass im Allgemeinen die weissen oder hellen Körper besser phosphoresciren, als die dunklen und gefärbten, — ein Satz, der für die künstlichen Phosphore auch heute noch oft wiederholt wird.

Dann wendet sich Heinrich zu den künstlichen Phosphoren; die Körper werden bei der Herstellung immer geglüht, und durch diesen Process wird entweder schon vorhandene Phosphorescenzfähigkeit verstärkt oder neu hervorgerufen. Er meint, das Feuer habe im Allgemeinen nur den Zweck, Feuchtigkeit wegzuschaffen. Er bespricht im Einzelnen die Darstellung und Eigenschaften der Phosphore aus Baryt und aus Kalk in verschiedenen Formen, mit verschiedenen Säuren. Ueberall sieht er Beweise für seine Theorie, dass die Phosphorescenz auf einer Entsäuerung der Körper beruhe.

425. Alle bisher genannten Arbeiten haben im Wesentlichen nur zwei Ziele im Auge: möglichst viele photophosphorescirende Körper aufzufinden, und eine Erklärung der Phosphorescenz zu geben. Das erste Ziel wird vollkommen erreicht, das zweite gar nicht. — Eine ganz neue Bahn schlägt dann E. Becquerel[1]) ein, indem er sich bemüht, die Gesetze der Lichtaussendung zu ermitteln, wozu wesentlich das Phosphoroscop dient. Bis heute ist diese Aufgabe noch nicht gelöst, wie in dem Abschnitt über die Intensitätsmessungen nachgewiesen werden soll.

Bei den älteren Beobachtern spielt eine Hauptrolle die Dauer des Leuchtens, in zweiter Linie steht die Helligkeit. Um beides bestimmen zu können, ist ein möglichst ausgeruhtes und empfindliches Auge nöthig, und damit sehr kurz dauernde Phosphorescenz beobachtet werden kann, muss der Körper möglichst schnell nach der Belichtung vor das Auge des im Dunkeln befindlichen Beobachters gelangen. Es werden vielfach die Vorrichtungen beschrieben, z. B. bei Beccari[2]) und Heinrich, welche dazu ersonnen sind. Der Beobachter schliesst sich in eine vollkommen dunkle, aber ventilirte Kammer ein, in welcher er mindestens eine viertel Stunde verweilt, bevor die Beobachtungen beginnen. Durch Drehvorrichtungen oder Thürchen mit mehreren Vorhängen werden die durch einen ausserhalb befindlichen Gehülfen belichteten Körper hineingereicht. So geht immerhin wohl eine Secunde nach der Belichtung verloren, eine Zeit, in welcher viele Körper ihr Phosphorescenzlicht bereits verloren haben. Durch das Phosphoroscop, mit dessen Hülfe sich schon $\frac{1}{10000}$ Secunde, oder noch schneller, nach der Belichtung beobachten lässt, ist denn auch die Zahl der Phosphore abermals sehr gewachsen. Schwefel

---

1) Vgl. p. 646. 2) Vgl. p. 616.

zum Beispiel, der nach der übereinstimmenden Angabe aller älteren Beobachter nicht phosphorescenzfähig genannt wird, phosphorescirt nach Becquerel.[1])

Nach diesen Bemerkungen wird es verständlich sein, wenn ich darauf verzichten muss, eine Liste der photophosphorescirenden Körper zu geben. Man kann nicht, wie es Dessaignes thun zu können meinte, alle Körper der Natur einer Probe unterwerfen. Wenn ich alle in den Arbeiten von Beccari, Dessaignes, Heinrich, Becquerel und Anderen angeführten phosphorescenzfähigen Stoffe aufzählen wollte, so könnte ich damit viele Seiten füllen und doch nur eine ganz kleine Anzahl zufällig gewählter Körper bringen.

426. Aber noch aus einem andern Grund hat solche Tabelle keinerlei Werth. Schon den ältesten Beobachtern ist aufgefallen, dass die Herstellung künstlicher Phosphore unsicher ist, dass man manchmal sehr gut leuchtende bekommt, ein ander Mal bei derselben Behandlung derselben Materialien gar nichts. Ebenso variabel erwiesen sich die Resultate in Bezug auf die Farbe des Phosphorescenzlichtes. Dasselbe gilt von den natürlichen Phosphoren. Ich brauche nur an die Diamanten oder an Flussspath zu erinnern: einzelne Exemplare leuchten gut, andere schlecht oder mit anderer Farbe; Stücke desselben Krystalls verhalten sich verschieden. Man kann somit im Allgemeinen gar nicht von der Phosphorescenz einer bestimmten Substanz sprechen, sondern nur von der Phosphorescenz des gerade untersuchten Exemplares.

Die älteren Beobachter, — und in dieser Beziehung ist auch E. Becquerel zu diesen zu rechnen, — wollten den Grund dafür in physikalischen Unterschieden finden; die moleculare Structur sollte verschieden sein. So sollte namentlich bei den durch Calcination erhaltenen künstlichen Phosphoren die Höhe und Dauer der Erhitzung das moleculare Gefüge und damit die Phosphorescenzfähigkeit und Farbe bedingen. Diese Erklärung sah nicht übel aus, verschloss aber jede Möglichkeit zu einer weiteren Forschung und zu sicheren Resultaten.

Allein es hat sich herausgestellt, dass sie falsch war; nicht physikalische, sondern chemische Unterschiede bedingen Alles. Verneuil[2]) war der erste, der durch chemische Analyse eines leuchtenden Calciumsulfids nachwies, dass die Anwesenheit einer Spur eines Metalls zum kräftigen Leuchten nothwendig ist, und dass ein Alcali dasselbe noch erhöht. Die Versuche, welche in dem Abschnitt über die Zusammensetzung der Phosphore besprochen werden sollen, sind dann von zahlreichen Forschern fortgesetzt worden, und haben Aufklärung über eine grosse Zahl bis dahin unerklärbarer Abweichungen gebracht. Es hat sich gezeigt, dass oft minimale Spuren, 1 Millionstel, als Zusatz genügen, um einen nicht phosphorescirenden Körper in einen Phosphor zu verwandeln.

---

1) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 45 (1879).

2) A. Verneuil, C. R. **103**. p. 600—603 (1886); C. R. **104**. p. 501—504 (1887).

Da solche Spuren dem chemischen Nachweis oft entgehen, ist es erklärlich, dass wir in vielen Fällen, z. B. beim Diamant noch nicht wissen, ob auch seine Phosphorescenz auf einer Verunreinigung beruht, oder gar auf welcher.

Jedenfalls macht dieser Umstand eine Liste phosphorescirend befundener Körper werthlos; wenn 50 verschiedene Kalkverbindungen von verschiedenen Fundstellen aufgeführt werden, so ist es nicht der Kalk, der phosphorescirt, sondern die zufällig vorhandenen Beimischungen, von welchen man nichts weiss. Noch zweckloser aber wäre die Nennung complicirter organischer Gemische, wie Brotkrume, Baumrinde, Hühnerfleisch, Vogelfedern; was da eigentlich phosphorescirt, ist absolut unbekannt. Auch die Angaben über Dauer und Farbe des Lichtes ist, da die Autoren mit undefinirbaren Stoffen gearbeitet haben, werthlos; sie beziehen sich auf das gerade in ihren Händen befindliche, jetzt nicht mehr existirende Exemplar. Uebrigens schwanken die Zeitangaben für die natürlichen Phosphore meist zwischen 1 und 30 Secunden, für die künstlichen zwischen ebensoviel Minuten.

427. Auch über die Wirkung verschiedener Belichtung finden sich bei den alten Forschern zahlreiche und zum Theil sich widersprechende Angaben. Es ist zu berücksichtigen einmal die Intensität des erregenden Lichtes und zweitens seine Farbe.

Die erste Angabe über den Bologneser Phosphor sagt aus, dass Galilei[1]) ihn zur Erregung dem Dämmerlicht ausgesetzt habe. Die späteren haben Tageslicht, directes Sonnenlicht, durch Linsen oder Hohlspiegel concentrirtes Licht genommen, andererseits auch Versuche mit Kerzenlicht oder Mondlicht gemacht. Marsigli[2]) scheint der erste zu sein, der bemerkt, diffuses Tageslicht wirke besser, als directes Sonnenlicht; ihm schliessen sich Lemery[3]) und Du Fay[4]) an, und letzterer versucht auch eine verunglückte Erklärung dafür zu geben, Zucchi[3]) dagegen behauptet, directes Sonnenlicht wirke immer besser. Einen Theil der richtigen Erklärung findet Canton: er weist darauf hin, dass Erwärmung das Phosphorescenzlicht austreibe; daher müssten die directen Sonnenstrahlen, die viel mehr erwärmen, auch das Nachleuchten schwächen. — Auch Heinrich[5]) beobachtet, dass Schwerspath, Flussspath, Kalk nach schwacher Belichtung phosphoresciren, nicht nach Belichtung unter einem Brennglas; jedoch giebt er eine ganz falsche Erklärung, wenn er chemische Zersetzung annimmt. Nachdem dann durch Ritter[6]) und Seebeck[7]) die auslöschende Wirkung der langen Wellen gefunden, macht Stokes[8])

1) Vgl. p. 603. 2) Vgl. p. 610.

3) Nic. Lémery, Cours de Chymie 1675. Vgl. p. 610.

4) Ch. Fr. Du Fay, Hist. de l'acad. roy. Paris 1730. Mém. p. 524—535 (1732).

5) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz der Körper... 1811, siehe p. 40 und 41.

6) Vgl. p. 629. 7) Vgl. p. 629.

8) G. G. Stokes, On the cause of the light border frequently noticed in photographs just outside the outline of a dark body seen against the sky; with some introductory remarks on phosphorescence. Proc. Roy. Soc. **34**. p. 63—68 (1882).

einige interessante Beobachtungen. Er weist darauf hin, dass die Erregung eines Phosphors von der spectralen Zusammensetzung des erregenden Lichtes abhängt. Seine Ausführungen sind freilich zu kurz und wenig klar; allein mit den heutigen Kenntnissen kann man seine Versuche erklären. Wenn man einen phosphorescenzfähigen Schirm zur Hälfte mit Tageslicht, zur andern Hälfte mit demselben Tageslicht, ausserdem mit Lampenlicht bestrahlt, so ist die erste Hälfte heller. Stokes legt auch einen Phosphorescenzschirm gegen Sonnenuntergang auf den Boden, steckt daneben einen Stab, der einen Schatten über den Schirm wirft. Dann leuchtet der beschattete Theil heller, als der andere. — Diese Erscheinungen beruhen auf der antagonistischen Wirkung langer Wellen, welche vorhandenes Phosphorescenzlicht auslöschen, desto stärker, je kräftiger sie sind. Das Lampenlicht ist relativ viel reicher an rothen Strahlen, als das Tageslicht; fügen wir daher Lampenlicht zum Tageslicht, so erhöhen wir den Procentsatz der auslöschenden Strahlen im Lichte, schwächen somit die Phosphorescenz. Der zweite Versuch erklärt sich durch die Thatsache, dass diffuses Licht relativ reicher an blauen Strahlen ist, als das Sonnenlicht, namentlich gegen Abend, wo letzteres relativ reich an langen Wellen ist. (Dass diffuses Licht blauer ist, als directes Sonnenlicht, haben namentlich Versuche von Photographen, z. B. H. W. Vogel gezeigt; darauf beruht z. B. die Vorschrift, dass man bei dem Photographiren von Oelgemälden mit farbenempfindlichen Platten die Bilder in directes Sonnenlicht stellen müsse, um die rothen und gelben Theile kräftig zu erhalten.)

Da aber die Wirkung der langen Wellen bei verschiedenen Phosphoren sehr verschieden ist, nur bei einigen stark auslöschend, so ist auch der Unterschied zwischen directem und diffusem Tageslicht sehr verschieden. Bei vielen Körpern lässt sich die Phosphorescenz nur mit directem oder sogar concentrirtem Licht nachweisen.

Aehnliche Bemerkungen wie tokes macht später Le Bon[1]): die phosphorescenzerregende Wirkung des Lichts wird sehr erhöht, wenn man aus ihm die rothen, gelben, grünen Strahlen wegnimmt. Sidotblende wird daher heller im Schatten erregt, als in directer Sonne, noch heller unter blauem Glas im Schatten. Hinter ammoniakalischer Kupfersulfatlösung im Schatten ist die Erregung noch stärker, aber hinter dieser Lösung in Sonne am allerstärksten, da die Lösung alle schädlichen Strahlen beseitigt, und nun die grössere Intensität des Sonnenlichtes in Betracht kommt. Setzt man die Helligkeit der Blende in directer Sonne gleich 1, so ist sie im Schatten 2, hinter Cobaltglas in Sonne 7, im Schatten 9, hinter der Kupferlösung in Sonne 14.

428. Wir sind damit schon in das Gebiet der zweiten Frage hineingerathen: wie wirken verschiedene Farben erregend? Diese Frage ist in der älteren Zeit mit der anderen verquickt worden, ob der phosphorescirende Körper immer Licht von der gleichen Farbe aussendet, wie er auch erregt

1) G. Le Bon, Revue scientif. (4) **14**. p. 289—303 (1900).

werden möge. Es sollte damit entschieden werden, ob der Phosphor nur aufgenommenes Licht wieder ausgiebt, oder eigenes Licht erzeugt. Zucchi [1]) scheint zuerst 1652 unter verschiedenfarbigen Gläsern belichtet zu haben; er findet, dass stets Phosphorescenzlicht derselben Farbe entsteht; Zanotti [2]) nimmt zur Erregung spectral zerlegtes Licht, findet auch keinen Unterschied. Beccaria [3]) aber behauptet, Canton'scher Phosphor unter farbigen Gläsern belichtet leuchte immer in der Farbe des betreffenden Glases. Damit ruft er von allen Seiten Proteste hervor: Herbert [4]), Wilson [5]), Magellan [6]), Kraft [7]), Grosser [8]) und Andere bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts hinein wiederholen die Versuche theils mit farbigen Gläsern, theils mit spectral zerlegtem Licht, finden aber nicht die Resultate Beccaria's. Wohl finden sich Unterschiede in der Wirkung der verschiedenfarbigen Strahlen, es sind aber nur Unterschiede in der Intensität der Erregung; freilich werden dadurch manchmal verschiedene Farben vorgetäuscht, da nur stärkeres Licht seine eigentliche Farbe zeigt, sehr schwaches Licht aber immer grau-grünlich erscheint; diese Thatsache war aber schon früh beim Abklingen der Phosphore bemerkt, die immer schliesslich graues Licht geben, und so wurde der scheinbare Farbenwechsel von den meisten richtig verstanden. Schon Herbert giebt an, an Bologneser Phosphor erregen die rothen Strahlen sehr schwaches weiss-grünliches Licht, die blauen dagegen starkes röthliches. Ebenso äussert sich Grosser für Diamanten.

Etwas weiter kommen die Beobachter des 19. Jahrhunderts, nachdem die Existenz der ultrarothen und ultravioletten Strahlen entdeckt worden ist: Englefield [9]) spricht schon die Vermuthung aus, dass die ultravioletten Strahlen noch stärker wirken müssten, als die blauen und violetten, und Ritter [10]) bestätigt dies durch den Versuch; er fügt aber gleichzeitig die wichtige neue Thatsache hinzu, dass die langen Wellen nicht nur schwächer erregend wirken, sondern dass sie vorhandenes Leuchten auslöschen. — Die Wiederholung der Versuche von Beccaria aber hört nicht auf, immer mit negativem Erfolg; ich nenne noch Dessaignes [11]) 1809, John [12]) 1817, dann die Versuche von Biot und Becquerel [13]) 1839, die wieder die Hauptwirkung

1) N. Zucchi, Optica philosophia ... 1652. Vgl. p. 606.
2) Fr. M. Zanotti, De lapide bononiensi 1748. Vgl. p. 615.
3) J. B. Beccaria, Phil. Trans. 61. p. 212 (1771).
4) Jos. Herbert, Dissertatio de igne ... 1773. Vgl. p. 619.
5) B. Wilson, A series of experiments ... 1775. Vgl. p. 620.
6) De Magellan, Rozier observ. s. l. phys. 9. p. 153—155 (1777).
7) W. L. Krafft, Acta acad. sc. imp. Petropol. 1777, I. p. 71—77.
8) M. de Grosser, Phosphorescentia adamantum novis experimentis illustrata. Viennae 1777.
9) H. C. Englefield, Gilbert Ann. 12. p. 399—408 (1803).
10) J. W. Ritter, Gehlen J. 6. p. 633—719 (1803).
11) J. Ph. Dessaignes, Delamétherie J. de phys. 68. p. 444—467 (1809).
12) J. F. John, Gilbert Ann. 55. p. 453—460 (1817).
13) Vgl. p. 644.

im Ultraviolett finden. Noch im Jahre 1881 theilt Clémendot[1]) als neue Entdeckung mit, dass *Ca*-sulfid nur durch blaue Strahlen kräftig erregt werde!

Indessen war die Kenntniss über die Wirkung verschiedenfarbiger Bestrahlung noch nicht vollständig. Es scheint, dass Stokes[2]) zuerst bemerkte, dass verschiedene Wellen doch verschiedenes Licht erregen, wenn auch natürlich nicht in dem Sinne Beccaria's. Er bemerkt, wie schon seine Vorgänger, dass lange Wellen, die auf eine *Ca*-sulfid-Schicht fallen, in den ersten Momenten das Leuchten anfachen, ehe sie das Licht auslöschen; aber seinem Blick entgeht es nicht, dass dies verstärkte Licht eine etwas andere Farbe zeigt, grünlicher ist. Die Thatsache, dass verschiedene Wellenlängen verschiedene Theile des möglichen Phosphorescenzspectrums erregen, ist dann später öfter constatirt worden, nachdem man dazu übergegangen war, sowohl das erregende als das erregte Licht spectroscopisch zu untersuchen. Ich will diese detaillirteren Forschungen, die mit dem Spectrum des Phosphorescenzlichtes im Zusammenhang stehen, in einem anderen Abschnitt besprechen.

429. Oben sind die Hauptarbeiten angeführt worden, welche die photophosphorescirenden Stoffe kennen gelehrt haben, aber im Wesentlichen nur die Arbeiten bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts. Dass auch in späterer Zeit noch vieles hinzugefügt worden ist, versteht sich von selbst; ich will an dieser Stelle namentlich noch zwei Abhandlungen nennen: von Wiedemann und Schmidt[3]), welche theils unorganische und organische Salze, theils feste Lösungen untersuchen, und von Schmidt[4]) allein, der sich mit organischen Körpern beschäftigt. Schmidt mischt Anilinfarbstoffe mit verschiedenen festen organischen Körpern, stellt also „feste Lösungen“ her und untersucht sie im Phosphoroscop. Ich nenne zuerst die Lösungsmittel, von denen ein Theil für sich photophosphorescirt; in dem Fall ist die Farbe des Lichtes in Klammer beigefügt:

Hippursäure (grün),	Eiweiss,	Bernsteinsäure,
Anilotinsäure (grün),	Veratrinsäure,	Meconsäure,
Sulfocarbimid (schwach weiss),	Procatechusäure,	Maleïnsäure,
Chininbisulfat (violett),	Benzoësäure,	Phtalsäure,
Zucker (schwach roth),	o-Nitrobenzoësäure,	Wolle,
Gelatine (schwach weiss),	p-Nitrobenzoësäure,	Papaverin.

Die benutzten Farbstoffe sind:

Modebraun,	Alkaliblau,	Marineblau,
Fuchsin,	Triamidoazobenzol,	Malachitgrün,
Triäthylrosanilin,	Chrysanilin,	Jodgrün,
Trimethylrosanilin,	Auramin,	Vesuvin,
Gentianaviolett,	Saffranin,	Picrinsäure,
Naphtalinroth,	Rose Bengale,	Aurantia,
Gentianablau,	Meldola's Blau,	Picraminsäure,
Methylenblau,	Aethylorange,	Congoroth.

1) L. Clémendot, Action de la lumière sur les corps phosphorescents. C. R. **92**. p. 1107 (1881).
2) G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. **34**. p. 63—68 (1882).
3) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **56**. p. 18—26, 201—254 (1895).
4) G. C. Schmidt, Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **58**. p. 103—130 (1896).

In Tabellen sind die Phosphorescenzfarben aller Combinationen angegeben. Die am hellsten leuchtenden sind in folgender Tabelle zusammengestellt, welche auch das Spectrum angiebt:

Fuchsin in Gelatine,	gelb	665—555
Rose bengale in Gelatine,	gelb	670—540
Chrysanilin in Gelatine,	gelb, grün ...	690—480
Methylviolett in Gelatine,	roth	680—590
Hoffmanns Violett in Gelatine,	roth	680—590
Modebraun in Phtalsäure,	roth	710—580
Fuchsin in Phtalsäure,	gelb, grün ...	610—485
Magdalaroth in Phtalsäure,	roth, gelb ...	665—429
Gentianablau in „	blau	580—410
Fuchsin in Sulfocarbomid,	grün	570—480
Malachitgrün in Hippursäure,	grün	580—475
Auramin in Zucker,	grün	590—490.

2. Erregung der Phosphorescenz durch Wärme.

430. Die erste Erwähnung der Thatsache, dass ein Körper schwach erwärmt, weit unter Glühtemperatur, im Dunkeln Licht aussenden könne, finde ich bei Boyle[1]) 1663: Der Diamant, der nach Insolation phosphorescirte, that das auch nach schwacher Erwärmung oder nach Reiben. Dann folgt eine Angabe des Secretärs der Royal Society, Oldenburg[2]), dass ihm Nachrichten von einem Steine zugegangen seien, der nach deutscher Bezeichnung Phosphorus smaragdinus genannt werde, weil er erwärmt Licht aussende. Es ist nicht zweifelhaft, dass es sich um grünen Flussspath gehandelt hat. Denselben Stein legt Homberg[3]) 1694 der Pariser Academie vor; er sei grün, wie falsche Smaragde, werde auf Kohlen erhitzt violett oder grau. Sicher denselben Stein hat Southwell[4]) im Auge, wenn er von lapis smaragdi mineralis spricht, der als feines Pulver auf eine heisse Platte gestreut leuchte. Er nennt ihn phosphorus metallorum. — Leibnitz[5]) ist der erste, der den Stein 1710 richtig benennt, aber 1724 spricht wieder Du Fay[6]) von einem Berner Stein, der weisslich, gelblich, grünlich sei. Die Erscheinung giebt ihm indessen Veranlassung, auch andere Körper auf diese Fähigkeit zu untersuchen; er findet wirksam: falschen Smaragd aus der Auvergne (wieder Flussspath), Amethyst, orientalischen Topas, Hyacinth, einige Rubine, andere dagegen, wie Opal, gelber Jaspis, Saphir, Malachit, Granaten, leuchteten nicht. Später[7]) fügt er zu den wirksamen noch hinzu: Quarz, Kalkspath, Diamant, zu den nichtleuchtenden: Baryt, Belemnit, Gyps, Balduin'schen Phosphor. Auch

1) R. Boyle, 1663. Opera varia, Genevae 1680. Vol. 1. p. 153—168.
2) H. Oldenburg, Phil. Trans. Abridg. 3. p. 345—346 (1705). Da Oldenburg 1678 gestorben, muss die Mittheilung vor 1678 gemacht sein.
3) W. Homberg, Hist. acad. roy. des sc. Paris. 2. p. 208 (1733).
4) Sir Robert Southwell, Phil. Trans. abridg. 3. p. 682 (1705).
5) G. W. Leibnitz, Miscell. Berol. 1. p. 91—98 (1710).
6) Ch. F. Du Fay, Hist. acad. roy d. sc. Paris 1724. p. 58—61 (1726).
7) Ch. F. Du Fay, Hist. acad. roy. d. sc. Paris 1735. p. 347—372.

Pott[1]) nennt Flussspath, Quarz, Kalkspath, Topas, Canton[2]) seinen Phosphor, Herbert[3]) den Bologneser Phosphor, Wilson[4]) den Bernstein. Lavoisier[5]) findet Kreide und viele andere Kalkarten wirksam, Macquer[6]) fügt Bittersalzerde, Thonerde, Quecksilbersublimat hinzu, Delius[7]) nennt Smaragd, Hyacinth, Amethyst, Topas, Carneol, die am heissen Ofen gerieben leuchtend werden; Saussure[8]) untersucht Dolomit, Crell[9]) Flussspathe, die sich sehr verschieden verhalten, Thomson[10]) berichtet, dass alle Kalksteine aus der Umgegend von Castallamare erhitzt leuchten.

431. Sehr eingehende Untersuchungen verdanken wir dann Wedgwood[11]), der die Substanzen als feines Pulver auf eine erhitzte Eisenplatte streut. Er giebt eine lange Liste, in welcher die Körper nach dem Grade der Phosphorescenz geordnet sind: Flussspath, schwarzer und grauer Marmor, rother Feldspath, Diamanten, orientalischer Rubin, Baryte, Kieselsteine, Isländischer Doppelspath, Seemuscheln u. s. w. sind die besten, Metalle, Salze, Papier, Leim, Wolle, altes Holz, Oele, Wachs, Spermaceti, Butter die schlechtesten. Bei letzteren meint er wohl mit Recht, dass es sich um eine Art Verbrennung handle. Das Licht sei meist farblos (d. h. sehr schwach), aber in einzelnen Fällen sei es deutlich gefärbt, z. B. bei Flussspath grün, bei Marmor roth oder orange, bei Rubin roth, u. s. w.

In den Arbeiten aus dem neunzehnten Jahrhundert wächst die Anzahl der genannten Körper so sehr, dass ich darauf verzichten muss, sie hier aufzuführen. In Hauy's Mineralogie[12]) ist die Anzahl freilich noch gering, aber bei Dessaignes[13]) wird sie schon sehr gross. Er sagt an einer Stelle sogar, alle organischen und unorganischen Körper leuchteten, wenn sie auf eine Platte von 256° C. gestreut würden, schränkt freilich nachher diese allgemeine Angabe wieder wesentlich ein. Bei den organischen Körpern z. B. findet er, dass Sauerstoff gegenwärtig sein müsse, dass es sich also um eine Verbrennung handle. Er behauptet, Pulver werden im Allgemeinen erst bei weit

---

1) J. H. Pott, Chymische Untersuchungen. 2. Aufl. Berlin bei Voss. 1757. Fortsetzung p. 39.

2) J. Canton, Phil. Trans. **58.** p. 337—344 (1768).

3) Jos. Herbert, Dissertatio de igne .... Vienne 1773. Vgl. p. 619.

4) B. Wilson, A series of experiments .... 1775. Vgl. p. 620.

5) A. L. Lavoisier, erwähnt von Pl. Heinrich, die Phosphorescenz 1811, siehe p. 136.

6) P. J. Macquer, Chymisches Wörterbuch ... Leipzig 1781. Artikel Phosphor.

7) H. F. Delius, Vom Leuchten der Steine und Edelsteine. Crell, Neues chem. Arch. **3.** p. 265—267 (1785).

8) de Saussure fils, Analyse de la dolomie, Rozier observ. s. l. phys. **40.** p 161 bis 173 (1792).

9) L. v. Crell, Nachricht von einem neuen Flussspath (Pyrosmaragd), nebst einigen Versuchen mit mehreren Flussspatharten. Crell Chem. J. 1795 **I,** p. 534—536.

10) Thomson, Crell, Chem. Ann. **1.** p. 267—273 (1798).

11) Th. Wedgwood, Phil. Trans. 1792, **I.** p. 28—47, 270—282.

12) R. J. Haüy, Traité de minéralogie. Paris 1801. Bd. 1.

13) J. Phil. Dessaignes, Delamétherie J. de phys. **68.** p. 444—467, **69.** p. 169—200 (1809), **71.** p. 67—70 (1810).

höherer Temperatur leuchtend, als grössere Stücke, und will darin eine Bestätigung seiner Theorie sehen, dass die Phosphorescenz vom Krystallwasser abhänge.

432. In dem Werke von Heinrich[1]) sind etwa hundert Seiten der Phosphorescenz durch Erhitzung gewidmet. Er findet, dass alle Kalkverbindungen, deren er 51 untersucht, leuchten, am besten die Flussspathe, bei denen das Licht alle möglichen Farben haben kann. Dann folgt die Untersuchung der Baryumverbindungen, die ebenfalls alle leuchten, der Edelsteine und Siliciumverbindungen, der alcalischen Erden, der Salze, der Metalle und ihrer Salze. Hier findet er, dass alle Metalle sowohl ein augenblickliches Funkeln beim Aufstreuen, als auch ein permanentes ruhiges Leuchten zeigen; letzteres tritt auch bei den meisten natürlichen Metalloxyden auf, bei den künstlichen dagegen nicht. Dann folgen verbrennliche Substanzen des Mineralreiches, Steinkohlen, Torf, Graphit, Achat, Lava, Bimsstein, die alle leuchten, ebenso Bernstein, während Schwefel mit Flamme verbrennt. Dann organische Substanzen: Holz, Bohnen, Mais, Mehl, Papier, Zähne, Elfenbein, Knochen, Eierschalen, Muscheln, Korallen und vieles andere. Den Schluss bilden Oele, Fette und ähnliche Körper. Fast überall zeigt sich Licht. In allen einzelnen Kapiteln finden sich lange Tabellen der untersuchten Körper mit Angaben über den Grad der Helligkeit und Dauer des Lichtes. Auch findet sich am Schluss eine Tabelle, in der die Körper aufgezählt werden, die orangefarbiges, gelbes, grünes, violettes, rothes oder weisses Licht aussenden. Man kann sich somit in der umfangreichen Arbeit relativ leicht orientiren, obgleich überall eine Menge verkehrter Anschauungen und Auseinandersetzungen dazwischen gestreut sind.

433. Grotthuss[2]) findet im Chlorophan ein Material, welches ganz ausserordentliche Empfindlichkeit gegenüber der Wärme zeigt, so dass schon die Körpertemperatur genügt, Leuchten hervorzurufen. Brewster[3]) giebt eine Liste von 59 Mineralien, welche thermoluminesciren, Pearsall[4]) beschäftigt sich wieder mit dem Chlorophan. — E. Becquerel, dem wir eine neue Belebung und Befruchtung der allmählich einschlafenden Forschung auf dem Gebiete der Photophosphorescenz verdanken, wie in dem historischen Abschnitt ausführlich besprochen wurde, hat über Thermophosphorescenz nur sehr wenige Versuche ausgeführt; das entsprechende Kapitel seines Buches[5]) über das Licht ist demnach auch dürftig[6]).

---

1) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz... Nürnberg 1811—1820.

2) Th. v. Grotthuss, Schweigger J. **14**. p. 133—192 (1815).

3) D. Brewster, Phil. Mag. **1**. p. 383—388 (1819).

4) Th. Pearsall, Proc. Roy. Instit. **1**. p. 77—83, 267—281 (1831); auch Pogg. Ann. **20**. p. 252—260, **22**. p. 566—584 (1831).

5) E. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. Paris bei Didot frères. 1867. 2 Bde.

6) Es seien einige Beobachtungen von Cossa über Thermophosphorescenz von Fluorverbindungen erwähnt: Zs. f. Krystall. u. Miner. **1**. p. 207—211 (1877).

Dagegen haben Wiedemann und Schmidt[1]) eingehende Versuche veröffentlicht, die sich namentlich mit festen Lösungen, d. h. Gemischen verschiedener Stoffe, beschäftigen. Die Körper werden durch Kathodenstrahlen belichtet, dann erhitzt. Die Autoren finden, dass lange Wellen die Thermophosphorescenz ebenso vernichten, wie die Photophosphorescenz. Die Leuchtfähigkeit beim Erhitzen, nach der Wirkung der Kathodenstrahlen, geht bei längerem Liegen im Dunkeln langsam zurück, findet sich aber bei manchen Substanzen noch nach Monaten. Die Autoren meinen, dass es sich immer um chemische Processe handle. Man findet in den Arbeiten lange Listen von wirksamen Körpern. — Im Anschluss daran will ich Arbeiten von Hoffmann[2]) und Trenkle[3]) nur erwähnen. — Wenn ich noch die umfangreiche Abhandlung von Lenard und Klatt[4]) nenne, die sich in einem Abschnitte auch mit dem Aufleuchten durch Temperatursteigerung befasst, so sind alle wesentlichen Untersuchungen auf diesem Gebiete genannt.

434. Schon Du Fay[5]) bemerkte, dass, wenn man einen Flussspath wiederholt kurze Zeit erhitzt, das Leuchten allmählich schwächer wird und schliesslich aufhört; erhitzt man auf höhere Temperatur, so wird es wieder kräftiger, verschwindet aber auch da bald, um vielleicht bei noch höherer abermals zu erscheinen. Aber schliesslich tritt kein Licht mehr auf. Bei den meisten Substanzen ist die Thermophosphorescenz sehr bald beseitigt. — Dieselbe Beobachtung ist dann immer von neuem gemacht worden, z. B. von Wilson, Canton, Brewster, Dessaignes, Heinrich u. s. w. Nur Wedgwood sagt irrthümlich, das Leuchten zeige sich bei beliebig häufiger Erhitzung immer wieder, wenn auch sehr schwach. Die Erscheinung sieht also so aus, als habe der Phosphor ein bestimmtes Quantum Licht auszugeben, welches er bei niedriger Temperatur äusserst langsam, unsichtbar, verliert, während bei höherer Temperatur die Emission gesteigert wird, das Lichtquantum dafür aber schneller ausgegeben wird[6]). So ist denn auch die Erscheinung von Du Fay an bis auf Lenard und Klatt fast stets gedeutet worden. Durch diese Möglichkeit, die Thermophosphorescenzfähigkeit zu ver-

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **54.** p. 604—625 (1895); **56.** p. 201—254 (1895).

2) M. W. Hoffmann, Ueber Entladungsstrahlen und einige Beziehungen derselben zu den Kathodenstrahlen. Wiedem. Ann. **60.** p. 269—299 (1897).

3) W. Trenkle, Ueber Luminescenzerscheinungen. Ber. d. naturwiss. Ver. zu Regensburg 1903—1904.

4) Ph. Lenard und F. Klatt, Ueber die Erdalcaliphosphore. Drude Ann. **15.** p. 225 bis 282, 425—484, 633—672 (1904); siehe p. 455 ff.

5) Ch. F. Du Fay, Hist. acad. roy. d. sc. Paris 1724. p. 58—61 (1826).

6) Eine sehr hübsche Beobachtung dazu macht Canton (Phil. Trans. **58.** p. 337—344, (1768): Wenn man einen Phosphor im Sommer belichtet, dann im Dunkeln liegen lässt, giebt er nach 14 Tagen kein Licht mehr beim Erwärmen auf 100°. Macht man aber den gleichen Versuch im Winter, so zeigt sich noch nach vier Wochen etwas Licht. Bei der tieferen Wintertemperatur ist also in vier Wochen weniger Licht unsichtbar ausgestrahlt worden, als im Sommer in 14 Tagen.

nichten, wird die ja mögliche Annahme, durch das Erhitzen werde das später frei werdende Licht erzeugt, wie durch die Insolation, widerlegt, denn dann müsste jede neue Erhitzung wieder Leuchten hervorrufen, wie neue Belichtung. Es kann sich vielmehr nur um ein Freiwerden des Lichtes bei höherer Temperatur handeln, um ein schnelleres Austreiben des vorher bei irgend einer Art der Erregung eingesaugten Lichtes nach der Bezeichnung älterer Autoren. Dies eingesaugte Licht kann sich sehr lange bei mässiger Temperatur in den Körpern halten: man findet Angaben, dass 4 Jahre nach der letzten Belichtung Thermophosphorescenz auftrat.

Diese Auffassung wird durch die Thatsache bestätigt, dass ein durch hohe Erhitzung seiner Phosphorescenzfähigkeit beraubter Körper sehr oft durch Belichtung wieder thermophosphorescirend wird, und dass dieser Prozess beliebig oft wiederholt werden kann. Noch kräftiger regenerirend wirkt der electrische Funke, der entweder durch die Substanz oder dicht neben ihr durch die Luft geführt wird, wie zuerst Dessaignes[1]) angab, nach ihm Heinrich, Grotthuss, Pearsall[2]) und viele andere bestätigten. Das passt zu dem Umstande, dass electrische Funken überhaupt ein äusserst energisches Erregungsmittel für Phosphorescenzlicht sind.

Es sind verschiedene Ansichten darüber geäussert, ob hierbei nur das ultraviolette Licht des Funkens, oder die Electricität als solche, oder endlich besondere vom Funken ausgehende Wirkungen maassgebend sind; darüber will ich an anderer Stelle berichten.

Damit ergiebt sich aber, dass man die Thermophosphorescenz als solche, als eine besondere Art der Phosphorescenz, überhaupt zu streichen hat.

Erregung der Phosphorescenz durch Wärme giebt es also gar nicht, sondern die Wärme beeinflusst nur das Abklingen des Lichtes, welches sich aus der Energie bilden kann, die in dem Körper bei vorhergehender Erregung durch Licht- oder andere Strahlen aufgespeichert war. Merkwürdiger Weise findet man diesen Schluss, namentlich in den älteren Arbeiten, nicht immer gezogen oder wenigstens nicht deutlich ausgesprochen, obgleich sehr viele Autoren entschieden betonen, dass zu Thermophosphorescenz vorherige Belichtung unbedingt nöthig sei.

Nach dieser Auffassung der Thermophosphorescenz lassen sich die Erscheinungen auch nicht von denen trennen, welche sich bei verschiedenen, aber constant gehaltenen Temperaturen zeigen, und ich will sie alle zusammen in dem Abschnitt über den Einfluss der Temperatur auf Phosphorescenz erörtern.

435. Nur noch ein Umstand sei hier erwähnt: man müsste nach dieser Auffassung erwarten, dass Körper nicht thermophosphoresciren können, wenn

---

1) J. Ph. Dessaignes, Delamétherie J. de phys. **69**. p. 5—35 (1809).

2) Ph. Pearsall, Proc. Roy. Instit. **1**. p. 77—83, 267—281 (1831); Pogg. Ann. **20**. p. 252—260, **22**. p. 566—584 (1831). Pearsall behauptet sogar fälschlich, er habe durch Funken Substanzen, die sonst nicht thermophosphoresciren, wirksam gemacht.

sie nicht vorher auf irgend eine Weise erregt worden sind. Es zeigt sich aber, dass, wenn man von undurchsichtigem Material grosse Blöcke nimmt, sie im Dunkeln zerschlägt, und die innersten Theile, welche also nie Licht gesehen haben, erhitzt, sie leuchten[1]). E. Wiedemann[2]) will darin eine vorhergehende Erregung durch die Strahlen sehen, welche von dem im Erdinnern vorhandenen Radium ausgehen.

Nur von sehr wenigen Beobachtern ist behauptet worden, Thermophosphorescenz könne auch ohne vorherige Erregung auftreten: Wedgwood ist schon genannt, auch Dessaignes macht gelegentlich so zu deutende Bemerkungen. Napier[3]) sagt, wenn man im Dunkeln mit Kalk oder Kreide einen Strich über heisses Eisen zieht, so erhält man eine nachleuchtende Linie, auch wenn der Kalk auf chemischem Wege im Dunkeln hergestellt war. Dazu bemerkt ein Anonymus[4]), hier handle es sich um electrisches Leuchten (!), wie bei jedem Reiben. Bohn[5]) behauptet in einer Arbeit, die freilich auch sonst viel Bedenkliches enthält, Flussspath leuchte beliebig oft erhitzt; dass sei ein Beweis, dass dabei eine Art Verbrennen stattfinde. — Fiebig[6]) dagegen wendet sich gegen Dessaignes, es sei immer Belichtung vor Thermophosphorescenz der künstlichen Phosphore nothwendig.

Lenard und Klatt[7]) bemerken noch, dass Flussspath sich etwas anders verhalte als die übrigen Phosphore: wenn man ihn auf constanter höherer Temperatur, z. B. 90°, gehalten hat, bis er nicht mehr phosphorescirt, lässt ihn sich im Dunkeln abkühlen und erhitzt ihn wieder auf 90°, so giebt er von neuem Licht, wenn auch schwächeres, und dasselbe kann man mehrere Male wiederholen, bevor das Leuchten ganz wegbleibt. Sie erklären dies durch die Annahme, der Flussspath sende ausser dem sichtbaren auch ultraviolettes Licht aus, welches viel langsamer abklinge, und sichtbares Phosphorescenzlicht zu erregen vermöge. Ist er also bei 90° scheinbar dunkel geworden, so strahlt er in Wahrheit noch Ultraviolett aus, wovon ein Theil durch den Krystall selbst wieder aufgespeichert wird, und beim nächsten Erwärmen als sichtbares Licht zum Vorschein kommt. — Man würde dann aber annehmen müssen, dass bei wiederholtem Erwärmen die Zusammensetzung des Phosphorescenzlichtes geändert werde, dass es ärmer an ultravioletten Strahlen werde; andernfalls wäre die Stokes'sche Regel verletzt. Eine Untersuchung in dieser Richtung wäre interessant.

---

1) Siehe dazu auch G. Le Bon, Revue scientifique (4) **14**. p. 289—305 (1900).
2) Siehe W. Trenkle, Ber. Naturw. Ver. zu Regensburg. 1903—1904.
3) J. Napier, Phil. Mag. (4) **1**. p. 260—261 (1851).
4) Ibid. p. 432 (1851).
5) C. Bohn, Pogg. Ann. **130**. p. 367—392 (1867).
6) O. Fiebig, Pogg. Ann. **114**. p. 292—296 (1861).
7) Ph. Lenard u. F. Klatt, Drude's Ann. **15**. p. 456 (1904).

3. Erregung der Phosphorescenz durch mechanische Mittel.

436. In diesem Abschnitt sollen eine Reihe von Erscheinungen zusammengestellt werden, die womöglich noch weniger bekannt sind, als die bisher besprochenen, die vielleicht sehr verschiedenartiger Natur sind, zum Theil vielleicht überhaupt nichts mit Phosphorescenz zu thun haben. In manchen Fällen ist letzteres sicher: wenn z. B. einzelne Autoren bei Besprechung von Phosphorescenz durch Reibung sagen, eine geriebene Harzstange oder ein Katzenfell gaben im Dunkeln deutliche Funken, so wissen wir, dass diese electrischer Natur sind, mit Phosphorescenz gar nichts zu thun haben; solche Angaben berücksichtige ich also natürlich nicht. Aber in anderen Fällen ist diese Erklärung nicht sicher. Ebenso findet man oft Angaben, dass Steine mit Metallen geschlagen Funken zeigen; das kann sowohl auf einem Abschlagen kleinster Theilchen, die sich dabei zum Glühen erhitzen, beruhen, als auch auf einer Emission ohne Temperatursteigerung, und die Beschreibungen sind meist so ungenau, dass man keine bestimmten Schlüsse ziehen kann. Auch wenn manche Autoren Licht bei Reiben sehen, kann man nicht wissen, um was es sich handelt: es kann dabei eine mässige Temperatursteigerung eintreten, und dabei das Licht frei werden, wie es im vorigen Abschnitt besprochen ist; oder es kann die Reibung so heftig sein, dass ein wirkliches Glühen auftritt, z. B. wenn Wedgwood die Körper an einen äusserst rasch umlaufenden Schleifstein presst.

Es sollen hier nicht nur die Fälle zusammengestellt werden, wo Licht durch Reiben, Stoss, Schlag entsteht, sondern auch die, wo beim Spalten, beim Lösen, beim Krystallisiren, bei Biegen oder Drücken u. s. w. Leuchten auftritt. Alle diese Erscheinungen sind noch wenig studirt und gar nicht aufgeklärt; es scheint sich aber z. B. bei der sogenannten Krystalloluminescenz viel mehr um ein Springen und Zerbrechen der Krystalle zu handeln, als um Licht, welches bei ihrer Bildung entsteht. Man kann sich dann die Vorstellung bilden, dass immer Licht auftreten kann, wenn der moleculare Zusammenhang der Körper gestört werde, und in dem Sinne sind alle diese Erscheinungen nur Specialfälle von Tribophosphorescenz.

Ebensowenig, wie die Versuche in vielen Fällen Aufschluss darüber geben, ob es sich um Luminescenz oder um Glühen oder electrische Funken gehandelt habe, ebensowenig sagen sie oft darüber aus, ob ein Nachleuchten, d. h. wirkliche Phosphorescenz vorliegt. Manchmal wird angegeben, das Licht sei momentan; aber das besagt wenig, da wir von Phosphorescenz sprechen, auch wenn das Licht weniger als 0,01 Secunde dauert. Manchmal wird angegeben, das Licht dauere einige Secunden; aber auch das bedeutet nicht viel; denn wenn es sich um wirkliches Glühen handelt, kann das eben so lange dauern. So sind viele Versuche, welche in diesem Abschnitt besprochen werden sollen, in mehrfacher Hinsicht sehr zweifelhaft; es ist aber kaum möglich, sie kritisch zu sichten, wenn man sie nicht wiederholt.

437. Die ersten Fälle von Triboluminescenz sind etwa 1660 von Mitgliedern der Florentiner Academie [1]) gefunden worden. Sie beobachten, dass einige Körper im Dunkeln an einander geschlagen oder zertrümmert Lichtfunken geben: Feuerstein, Zucker, Steinsalz, Bergkrystall, Achat, orientalischer Jaspis.

Der nächste Fall von Tribophosphorescenz wurde durch Boyle [2]) beobachtet, an demselben Diamant, der zum ersten Male Thermophosphorescenz kennen lehrte; sobald derselbe gerieben wurde, leuchtete er im Dunkeln. — Dann folgt eine Angabe von Mentzel [3]): ein Student habe Antimon mit Salpeter calcinirt: beim Umrühren leuchtete der Inhalt des Tiegels. Ferner berichtet er, dass wenn man Zucker abkratze, derselbe leuchte, „ob partes salino nitrosas cum sulphure albo permixtas." Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen nennt er auch geriebenes Katzenfell oder gekämmte Menschenhaare. — Homberg [4]) schmilzt Kalk mit dem halben Gewicht Chlorammonium, erhält also geschmolzenes Calciumchlorür. Damit überzieht er Stäbe, die beim Aufschlagen lebhaft leuchten.

Diese isolirten und mehr zufälligen Beobachtungen sind Alles, was das siebzehnte Jahrhundert gebracht hat; bedeutend fruchtbarer ist das nächste. Bernoulli und Cassini [5]) beschreiben viel zu kurz ihre Beobachtungen, als dass man erkennen könnte, in welchen Fällen es sich wirklich um Phosphorescenz gehandelt hat: Bernoulli sagt, beim Reiben von Zucker, Schwefel, von Gold gegen Glas, am besten bei Diamant, trete Licht auf; Cassini findet dasselbe beim Reiben von Diamant, Münzen aus Silber und Kupfer an Glas, auch von Diamant an Silber. In den meisten Fällen wird es sich wohl um electrische Funken gehandelt haben. [6])

Hauksbee [7]) reibt verschiedene Körper an einander, theils im Vacuum, theils in Luft. Er construirt einen Apparat, in welchem er eine Achse schnell im Vacuum umlaufen lassen kann, bringt an ihr verschiedene Körper an, die sich gegen ein durch starke Federn angepresstes Reibzeug reiben. So reibt er Bernstein gegen Wolle; im Vacuum entsteht helles Licht, in Luft weniger helles. Aber der Bernstein erweist sich als oberflächlich geschmolzen und geborsten, die Wolle als verbrannt. Ein Stahlring gegen Flintstein giebt viele Funken, die im Vacuum verschwinden, während nun ein mattes Leuchten des Steins sichtbar wird, welches vielleicht Tribophosphorescenz sein kann. Eine

---

1) Siehe P. van Muschenbrock, Tentamina experimentorum naturalium captorum in academia del Cimento. Lugduni Batavorum apud H. Verbeck 1731. Pars II p. 185.

2) R. Boyle 1663. Opera varia, Genevae 1680. Vol. 1. p. 153—168.

3) Chr. Mentzel, Lapis Bononiensis in obscuro lucens... Bielefeldiae 1675.

4) W. Homberg, Mém. de l'acad. roy. d. sc. Paris. **10.** p. 445—448 (1730). Bericht von 1693.

5) J. Bernoulli u. J. Cassini, Hist. de l'acad. roy. d. sc. Paris 1707. p. 1—3.

6) Ueber die Arbeit berichtet E. Becquerel, La Lumière. Vol. 1. p. 22.

7) F. Hauksbee, Physico-mechanical experiments on various subjects.... London bei R. Brugis, 1709. 8°. 194 pp.

Glaskugel an Wolle gerieben giebt im Vacuum purpurfarbiges Licht, die Wolle wird verbrannt. Ferner untersucht er Reibung von Glas an Austerschalen, Austerschalen an Wolle, Wolle an Wolle, Glas an Glas, wobei immer Licht auftritt. Aber alle diese Versuche haben wenig Bedeutung.

Dann folgen kurze Angaben von Du Fay[1]): Rubin leuchte nur durch Reiben, Quarz bei Erhitzen und Reiben, Diamant bei Erhitzen, Reiben und Belichtung. — Delius[2]) führt an, dass Quarze an einander gerieben leuchten und Schwefelgeruch entwickeln, ebenso Feuersteine; Smaragd, Hyacinth, Amethyst, Topas, Carneol geben an einander gerieben kaum Licht, wohl, wenn sie am heissen eisernen Ofen gerieben, d. h. erhitzt werden. Henkel[3]) findet, dass Galmey-Ofenbruch, namentlich gelber, bei Reiben, Schaben, Schlagen Funken gebe. Pott[4]) findet Phosphorescenz bei geriebenen Flintsteinen, Bergkrystall, Porcellan, Hofmann[5]) bei gelber Zinkblende und Feldspath, Wilson[6]) erwähnt wieder Zucker. — Razoumowski[7]) sagt, Quarz und Glas mit irgend etwas Hartem gestossen geben Licht auch unter Wasser. — Dolomieu[8]) und Saussure[9]) untersuchen Dolomite und Kalksteine, die diese Fähigkeit in sehr verschiedenem Maasse besitzen; bei einigen genügt leises Streichen mit einer Federpose, bei anderen ist heftiges Reiben oder Schlagen nöthig, um Licht zu geben, bei anderen ist gar keine Wirkung vorhanden. Saussure findet, dass Kreide mit Phosphorsäure zusammengeschmolzen einen Körper gebe, der mit einer Schreibfeder gestrichen, schön leuchte. Noch besser erwies sich ein geschmolzenes Gemisch von 1 Theil schwefelsaurem Kalk und 5 Theilen phosphorsaurem Kalk.

Eine ausführliche Prüfung nimmt Wedgwood[10]) vor, der findet, fast alle Körper leuchteten, wenn sie genügend lebhaft gerieben werden. Sie senden theils weisses, theils röthliches Licht aus. Als weiss leuchtend nennt er: Bergkrystall, Kiesel, Diamant, Topas, orientalischen Saphir; als roth leuchtend: weissen Quarz, Achat, Feldspath, orientalischen Rubin u. s. w. Auch Glas, Porcellan und Glimmer werden als wirksam angeführt. Das Leuchten ist mit einem eigenthümlichen Geruch verbunden; es findet auch unter Wasser statt. Das funkelnde Licht soll im Allgemeinen weiss bei den farblosen

---

1) Ch. F. Du Fay, Hist. de l'acad. roy. d. sc. Paris 1735, Mém. p. 347—372.

2) H. F. Delius, Crell, Neues Chem. Arch. **3**. p. 265—267 (1785), nach Acta physicomedica naturae curiosorum. **8**. (1748)*.

3) J. Fr. Henkel, Kleine mineralogische und chemische Schriften. Dresden u. Leipzig 1744. p. 99*; nach Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz. p. 498.

4) J. H. Pott, Chymische Untersuchungen ... 2. Aufl. Berlin bei Voss. 1757. Fortsetzung p. 39.

5) Fr. Hofmann, Erfahrungen vom Leuchten der Scharfenberger Blende. Hamburger Mag. **5**. p. 288—306, 441—443 (1750).

6) B. Wilson, A series of experiments relating to phosphori ... London 1775, 92 pp.

7) Razoumowski nach Wedgwood, Phil. Trans. 1792. I. p. 28—47.

8) D. de Dolomieu, Rozier Observ. s. l. phys. **39**. p. 3—10 (1791).

9) De Saussure fils, Rozier Observ. s. l. phys. **40**. p. 160—173 (1792).

10) Th. Wedgwood, Phil. Trans. 1792. I. p. 28—47, 270—282.

Körpern sein, immer dunkler roth werden, je mehr die Körper gefärbt und undurchsichtig sind. — Ein Theil dieser Versuche ist zweifellos falsch, da Wedgwood auch an einem Schleifstein reibt, und selbst angiebt, dass Glas sich dabei bis zum Weichwerden erhitze.

Burnon[1]) findet, dass Corund beim Reiben mit rothem Licht phosphorescirt. Viele Versuche beschreibt Dessaignes. In einer ersten Arbeit[2]) erwähnt er Glas, Adular und Bimsstein, die in einem Mörser gestossen werden; wenn man ein Stück Adular in der Hand hält und schlägt, so entstehen in seinem Innern zahllose Sprünge, und in jedem entwickelt sich Licht, welches 4 bis 5 Minuten andauert. — Dessaignes bemüht sich hier, es wahrscheinlich zu machen, dass es sich um einen electrischen Vorgang handle: er sagt, das Leuchten sei immer stärker in einem metallenen Mörser, als in einem nicht leitenden aus Porcellan, und besser bei trockenem Wetter, als bei feuchtem; wenn man das in einem Metallmörser erhaltene Pulver auf eine heisse Platte streue, so leuchte es nicht mehr, wohl das im Porcellanmörser erhaltene. Im ersten Fall soll das electrische Fluidum, welches überhaupt nach ihm die Phosphorescenz bedingt, Gelegenheit gehabt haben, durch die gute Leitung des Metalls vollständig zu entweichen.

Viel eingehender wird die Erscheinung in späteren Arbeiten behandelt. Bei Gelegenheit der Versuche[3]), welche zeigen sollen, dass comprimirtes Wasser leuchte, werden auch Pulver in das Wasser gebracht, und auch diese leuchten bei der Compression. Auch wenn man die Pulver auf dem Amboss hämmert, entsteht meist ein blitzartiges Licht; besonders stark ist dasselbe bei Kreide, Flussspath, Calciumphosphat, gebranntem Kalk; bei letzterem dauert das Nachleuchten bis 8 Secunden. Die Pulver sind dabei nicht erwärmt.

In einer dritten Abhandlung[4]) zählt Dessaignes Körper auf, die durch Collision phosphoresciren: Diamant, calcinirten Kalk, Canton'schen Phosphor, Blenden, Dolomit und andere Alpenkalke, Arragonit, Flussspath, Schwerspath, Quecksilbersalze, Glas, Porcellan, Edelsteine. Nichtleuchtend sind: Schwefel, Metalle, Metalloxyde, glasige arsenige Säure, Salze der Alcalien, Borax, Calciumsulfat, Salze der Metalle, ausser denen des Quecksilbers. Von organischen Körpern nennt er als wirksam Zucker und Harze. Die Lichterregung kann je nach der Empfindlichkeit der Substanz durch Reiben, Kratzen mit weichen bis harten Spitzen, Stossen und Schlagen stattfinden. — Licht tritt meist nur auf, wenn kleine Theilchen abgerieben werden, es entsteht nur an der Oberfläche, an den gerade getroffenen Punkten. — Sehr interessant ist eine Beobachtung über Diamanten, wenn sie richtig sein sollte: bekanntlich zeigen nur einige von ihnen Photophosphorescenz und dasselbe soll auch für das

1) Compt. de Bournon, Phil. Trans. 1802. II. p. 233—326, siehe p. 248.
2) J. Ph. Dessaignes, Delamétherie J. d. phys. 68. p. 444—467, 69. p. 5—35 (1809).
3) J. Ph. Dessaignes, Delamétherie J. de phys. 73. p. 41—53 (1811). — Vergl. p. 634.
4) J. Ph. Dessaignes, Delamétherie J. de phys. 74. p. 101—120, 173—193 (1812).

Erregen durch Schlagen gelten. Wenn man aber einen durch Schlagen und Licht nicht erregbaren Diamant wiederholt an derselben Stelle schlägt, und dadurch eine Kante verletzt, so soll er nun zu leuchten anfangen und damit auch photophosphorescirend geworden sein.

Die Farbe des erregten Lichtes sei verschieden; wahrscheinlich rühre das aber nur von verschiedener Intensität her. Gewöhnlich sei es nur momentan, in einzelnen Fällen aber dauernd: beim Zusammenschlagen zweier Adulare erhält man z. B. einen Funken an der Schlagstelle, auf welchen 4 bis 5 Minuten dauerndes Licht folgt, aber nur, wenn durch den Schlag Sprünge entstanden sind. Auch wenn man mit der Messerspitze Schichten von Adular, Grammatit oder Flussspath abspaltet, ist dauerndes Licht vorhanden. Eine merkwürdige Erscheinung zeigt der Diamant: wenn er überhaupt durch Reiben leuchtet, so ist das Licht anhaltend, aber die Intensität scheint auf und ab zu schwanken.

Dies Leuchten ist nicht mit bemerkbarer Temperatursteigerung verbunden, es hat nichts mit Thermophosphorescenz zu thun. Im Allgemeinen ist es desto stärker, je härter der Körper ist, sonst aber scheint es mehr von chemischen, als von physikalischen Bedingungen abzuhängen. Die Tribophosphorescenz wächst mit steigender Temperatur; viele Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchten, thun das, wenn sie auf 100 oder 200 Grad erhitzt sind. Daraus erklärt sich, dass wenn man Körper erhitzt, dann unter Rothgluth abkühlt, und sie nun fallen lässt oder schlägt, sie sehr stark leuchten. — Umgekehrt schwächt niedrige Temperatur die Tribophosphorescenz.

439. Sehr eingehend behandelt Pl. Heinrich[1]) die Erscheinungen; in der vierten Abhandlung seines grossen Buches über Phosphorescenz sind ihnen 150 Seiten gewidmet, wobei freilich auch alles mögliche nicht hergehörige besprochen wird. Er beginnt mit Lichterscheinungen bei der Compression von Gasen oder bei ihrer plötzlichen Ausdehnung oder beim Einströmen ins Vacuum; dann folgen Versuche über die Compression von Flüssigkeiten. Von p. 455 an werden dann feste Körper untersucht und zwar zunächst die Wirkung des Druckes, der in einem Compressionsapparat oder unter einem Hammer erzeugt wird. Er ergeht sich ausführlich über die Temperatursteigerung, welche dabei hervorgebracht wird, findet, dass alle die Körper leuchten, welche auch Thermophosphorescenz zeigen. Längeres Nachleuchten von einigen Secunden beobachtet er an Arragonit, weissem Marmor, Flussspath, Tremolit. — Von p. 468 an folgt: Licht durch Bruch ohne Reiben und Druck; hier werden als wirksam genannt farbiger Flussspath, Feldspath, Frauenglas, Quarz. Glas ist zweifelhaft; Glasthränen leuchten gut, wenn sie springen; viel stärkeres Licht zeigen dieselben Körper, wenn man sie im Mörser oder unter dem Hammer

---

1) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz der Körper... Nürnberg 1820. Vierte Abhandlung. p. 425—570.

zertrümmert. — Viele Salze leuchten durch mässige Reibung, Schläge, oder durch Reiben am Schleifstein; er nennt: Kalisulfat, Kupfervitriol, Eisenvitriol, Salpeter, Glaubersalz, Steinsalz, Alaun, Seignettesalz, Borax, Zucker (p. 479). Bei Eis sieht er kein Licht, doch führt er mehrere Angaben an, wonach es vorhanden sein soll (p. 482).

Von p. 495 an wird die Phosphorescenz beim Reiben rauher Oberflächen besprochen. Theils werden die Körper an gleichen Stücken gerieben, theils an härteren Körpern, auch am Schleifstein. Er untersucht alle möglichen Krystalle, Gesteine, Knochen, Zähne, Holz usw., findet in zahllosen Fällen Leuchten, in anderen nicht. — Dann reibt er mit einer Radirnadel, findet vielfach Licht, endlich mit einer Federpose. In dieser Weise soll zuerst Hermann an Steinmark (Lithomarga) Licht erhalten haben. Bekannt sei es für Zucker und Zinkblende; er findet es bei sehr vielen Körpern.

Im Ganzen sollen am günstigsten die Körper des Kieselgeschlechtes sein, dann das Thongeschlecht, das Kalkgeschlecht, endlich das Talkgeschlecht folgen. Das Licht sei immer nur momentan, endige mit dem Reiben. Heinrich vertritt sehr energisch den Standpunkt, dass nicht die durch die Reibung bedingte Erwärmung die Ursache des Lichtes sei. Denn einmal sei die Reibung viel zu schwach, um genügende Erwärmung hervorzurufen, dann aber sei die Reihenfolge der Körper für Thermophosphorescenz eine ganz andere, da stehe z. B. das Kalkgeschlecht oben an. — Heinrich bespricht und kritisirt dann die bisherigen Erklärungsversuche für Tribophosphorescenz und giebt eigene. Das Licht, soweit es nicht ein Verbrennen oder Glühen sei, beruhe 1. auf der durch Friction bewirkten Trennung der Theile (dem Abspringen der Unebenheiten); 2. auf der durch Reibung bewirkten Electricität; 3. auf der dadurch bewirkten chemischen Zersetzung der Substanzen. Die erste Ursache soll die wichtigste sein; man sieht, dass Heinrich gar nichts erklärt, da er nur sagt, die Reibungsphosphorescenz kommt vom Reiben her.

440. Becquerel[1]) macht keine nennenswerthen Versuche über Triboluminescenz, nur nennt er Urannitrat als sehr günstig. — Schneider[2]) sucht zu zeigen, dass dies Leuchten nicht mit Electrisirung oder Erwärmung zusammenhänge: wenn man verschiedene Diamanten reibe, so finde man solche, die dabei gut leuchten, andere, die es nicht thun, und ebenso solche, die stark electrisch werden, andere nicht. Aber es seien durchaus nicht dieselben Steine, welche für beides stark reagiren. Ebenso trete bei ganz schwachem Reiben, namentlich bei Steinen aus dem Kieselgeschlecht, oft schönes Leuchten ein, wo von Temperatursteigerung keine Rede sei. Bei heftigem Schlagen aber trete eine ganz andere Erscheinung ein, die abfliegenden Funken seien durch Glühen leuchtend gewordene Theilchen.

---

1) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 5—119 (1859).

2) J. Schneider, Ueber Phosphorescenz durch mechanische Mittel. Pogg. Ann. **96**. p. 282—287 (1855).

Es folgt nun eine lange Pause, in der keinerlei Beobachtungen über Tribophosphorescenz gemacht werden; und auch späterhin wird dies Gebiet nur sehr stiefmütterlich behandelt. Ich will kurz den Inhalt der hierher gehörenden Arbeiten angeben: Phipson[1]) findet, durch Stossen oder Reiben leuchten: Quarzit, Milchzucker, Calomel, besonders Urannitrat, wenn es recht trocken sei; Nöggerath[2]) beschreibt die Erscheinungen, welche er in den Werkstätten beobachtet hat, in welchen harte Steine, Chalcedon, Chrysopras, Bergkrystall, Carneol, Amethyst geschliffen werden. Die Steine werden gegen rasch umlaufende grosse Schleifsteine gepresst. Sie leuchten durch und durch, erscheinen ganz durchsichtig, senden prachtvolles rothes Licht aus, wie rothglühendes Eisen. Dabei sind sie nur um 10 bis 12° R. erwärmt, die Arbeiter halten sie in der Hand. Undurchsichtige Körper, wie Achat, Lydit usw. leuchten nur an der geriebenen Oberfläche.

Lewis[3]) findet in Utah grobkörnigen Kalkstein, der gestossen, gekratzt oder erhitzt leuchtet. Das Licht dauert etwa 1/2 Secunde. Krafft[4]) findet bei Pentadecylphenylketon beim Schneiden oder Brechen ein Sprühen grüner Funken, noch stärkeres blaugrünes Licht bei Pentadecyltolylketon. Reuland[5]) nennt Tetramethyldiphenylin als violett leuchtend. Dann folgen verschiedene Angaben von Gucci und Grassi-Cristaldi[6]), von Andreocci[7]), von Brugnatelli[8]) über Santoninderivate, die ich schon in Bd. II p. 210—211 besprochen habe.

Wiedemann und Schmidt[9]) beobachten Tribophosphorescenz bei Haloidverbindungen von *Na* und *K*, Pope[10]) bei Sacharin.

Arnold[11]) reiht die Hippursäure an, Burke[12]) nennt wieder einmal den

1) T. L. Phipson, Sur quelques cas nouveaux de phosphorescence. C. R. **50.** p. 316 bis 317 (1860).

2) J. Nöggerath, Ausgezeichnete Lichtentwickelungen beim Schleifen harter Steinarten. Pogg. Ann. **150.** p. 325—331 (1873).

3) H. C. Lewis, Phosphorescent limestone. Science. **3.** p. 267 (1884).

4) F. Krafft, Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate. Ber. chem. Ges. **21.** p. 2265 bis 2271 (1888).

5) J. Reuland, Ueber Abkömmlinge des Diphenylins. Ber. chem. Ges. **22.** p. 3011 bis 3019 (1889).

6) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Sopra alcuni derivati della santonina. Gazz. chim. ital. **22**, 1. p. 1—55 (1892); siehe p. 18.

7) A. Andreocci, Sui quattro acidi santonosi. Gazz. chim. ital. **25**, 1. p. 462—568 (1895); siehe p. 494, 513, 524. — Sopra alcune relazioni riscontrate fra l'isomeria ottica e la triboluminescenza. Gazz. chim. ital. **29**, 1. p. 516—519 (1899).

8) L. Brugnatelli, Ueber Santonin und einige seiner Derivate. Zs. f. Krystallogr. **27.** p. 78—90 (1897).

9) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz. Wiedem. Ann. **54.** p. 604—625 (1895); siehe p. 23.

10) W. J. Pope, On triboluminescence. Nat. **59.** p. 618—619 (1899).

11) W. Arnold, Ueber Luminescenz. Zs. f. Krystallogr. **27.** p. 92—93 (1897).

12) J. Burke, Some preliminary experiments on the luminosity produced by striking sugar. Rep. Brit. Ass. 1898. p. 810.

Zucker, an dem schon die Mitglieder der Accademia del Cimento und Mentzel die Erscheinung beobachtet hatten. Mit demselben beschäftigt sich auch Steel[1]). — Richarz[2]) findet Salophen wirksam, ebenso Krystalle von Baryumplatincyanür, Decker[3]) nennt Aethylchinolin, Höring[4]) ein Keton des Dibromanetholdibromids. Tschugaeff[5]) giebt eine lange Liste von Körpern, die ich auch schon in Band II p. 211—212 besprochen habe. Precht[6]) untersucht genauer Urannitrat, welches nach Dewar[7]) und Becquerel[8]) bei Eintauchen in flüssige Luft leuchtet. Das Leuchten tritt nur während der Abkühlung, dann wieder beim Erwärmen auf, ist verbunden mit Zerspringen und Knistern, ist also Tribophosphorescenz, die am stärksten kurz vor Erreichung der Temperatur der flüssigen Luft zu sein scheint. Ebenso verhalten sich Uransulfat und Uranylfluorid. Auch Eis zeigt die Erscheinung. Die Körper, welche bei dieser niedrigen Temperatur Leuchten, Knistern, Springen zeigen, erfahren gleichzeitig starke electrische Potentialänderungen.

Rinne[9]) nennt Quarz, Church[10]) giebt an, dass Zircone bei Schleifen mit Diamantpulver brillantes orangefarbiges Licht zeigen. Trenkle[11]) sieht an Sphalerit schon bei schwachem Reiben, Drücken, Stossen deutliches gelbes Licht. Levison[12]) überzieht eine rotirende Pappscheibe mit tribophosphorescierenden Substanzen und hält dagegen eine Drahtspitze oder -bürste. Dann sieht man einen langen Lichtschweif auf der Scheibe, dessen Länge die Dauer der Phosphorescenz zu bestimmen gestattet.

So leuchtet Zinkblende 0.02 Secunden, das Licht ist orangegelb, geht von C bis E. Quarz und Korund leuchten glänzend gelb, Rubin karminroth, Pectolith grünlich-blau, über $^1/_{12}$ Secunde, und sehr ähnlich Kalkstein aus Utah, Willemit grünlich-gelb, Chlorophan hellgrün. Gernez[13]) nennt eine grosse Anzahl tribophosphorescirender Metallsalze.

441. Endlich ist eine sehr eingehende Abhandlung von Trautz[14]) zu

---

1) Th. Steel, Luminosity of sugar. Nat. **59**. p. 295—296 (1899).

2) F. Richarz, Ueber Salophen. Ber. d. naturw. Ver. zu Greifswald. 1899, Febr.

3) H. Decker, Notiz über das Leuchten des N-Aethyl-α-chinolins. Ber. chem. Ges. **33**, 2. p. 2277—2278 (1900).

4) P. Höring, Ber. chem. Ges. **37**, 2. p. 1556 (1904).

5) L. Tschugaeff, Ueber Triboluminescenz. Ber. chem. Ges. **34**. p. 1820—1825 (1901).

6) J. Precht, Luminescenz bei tiefen Temperaturen. Physik. Zs. **3**. p. 457—459 (1902).

7) J. Dewar, Bakerian lecture. Proc. Roy. Soc. **68**. p. 360—366 (1901).

8) H. Becquerel, C. R. **33**. p. 199—201 (1901).

9) Rinne, Centralbl. f. Mineral. 1902. p. 262—266.

10) H. Church, Zircons from Ceylon. Chem. News **85**. p. 276 (1902).

11) W. Trenkle, Ueber Luminescenzerscheinungen. Ber. d. naturwiss. Ver. zu Regensburg. 1903—1904.

12) W. G. Levison, Note on a tribophosphoroscope and the duration and spectrum of tribophosphorescent light. New-York Acad. 1904; Science (2) **19**. p. 826—827 (1904) *; Fortschr. d. Physik. **60**, 2. p. 559 (1904).

13) D. Gernez, Triboluminescence des composés métalliques. C. R. **140**. p. 1337—1339 (1905).

14) M. Trautz, Studien über Chemilumineszenz. Zs. f. physik. Chem. **53**. p. 1—111 (1905).

erwähnen, in welcher er die älteren Beobachtungen für Salze und Krystalle zusammenstellt, und eigene Resultate hinzufügt. Er findet, dass manche Körper „temporäre Triboluminescenz" besitzen, d. h. einige Zeit nach ihrer Darstellung zerdrückt leuchten, später nicht mehr. Es werden lange Listen der bisher untersuchten Stoffe aufgestellt: von unorganischen Stoffen sind 285 untersucht, unter welchen 33 Tribophosphorescenz zeigen, nämlich:

Arsentrioxyd,	Natriumsulfid,	Calciumbromat,
Kaliumchlorid,	Natriumhydrosulfid,	Strontiumchlorat,
Kaliumbromid,	Natriumsulfit,	Strontiumbromat,
Kaliumjodid,	Kaliumnatriumsulfat,	Baryumchlorid,
Kaliumbromat,	Natriumnitrit,	Baryumbromid,
Kaliumsulfat,	Natriumpyroborat,	Baryumchlorat,
Kaliumnitrat,	Natriumbicarbonat,	Baryumbromat,
Kaliumcarbonat,	Ammoniumfluorid,	Baryumnitrat,
Natriumchlorid,	Natriumammoniumphosphat,	Magnesiumbromat,
Natriumfluorid,	Ammoniumborat,	Uranylnitrat,
Natriumbromat,	Calciumchlorid,	Quecksilberchlorür.

Es folgen dann Tabellen für organische Körper: aus der aliphatischen Reihe sind 147 untersucht, von denen 30 Tribophosphorescenz zeigen, aus der aromatischen Reihe 301 Körper mit 112 phosphorescirenden, von Alcaloiden 90 mit 63 tribophosphorescirenden [1]).

442. Bisher sind die Beobachtungen erwähnt, bei denen es sich um Lichterzeugung durch Reibung, Stoss, Schlagen handelt, also um Tribophosphorescenz, soweit nicht electrische Entladungen oder wirkliche Erhitzung, Glühen, vorliegt. Daneben sind manche Fälle beobachtet, für die man nach Wiedemann den Namen Krystallophosphorescenz anwendet. Ich rechne sie zur Tribophosphorescenz, weil nach der Beschreibung in den meisten Abhandlungen nicht die eigentliche Bildung der Krystalle das Licht hervorruft, sondern ein gleichzeitiges Springen oder Brechen der Krystalle, und weil gewöhnlich hervorgehoben wird, dass ein Berühren der Krystalle mit einem Glasstab oder ein Drücken derselben das Licht ausserordentlich verstärke.

Die älteste Bemerkung derart scheint von Pickel [2]) gemacht zu sein, welcher in einem Kessel, der zum Auskrystallisiren von schwefelsaurem Kali hingestellt war, grünliche Funken beobachtete. Gleichzeitig fand Schönwald [3]), dass wenn man Kochsalz und „vitriolisirten Weinstein", d. h. schwefelsaures Kali zusammen in Wasser löst, dann eindampft, bis sich eine Haut an der Oberfläche bildet, dann zum Auskrystallisiren des schwefelsauren Kali hinstellt, Funken auftreten; die Krystalle leuchten auch beim Kratzen mit dem Fingernagel. Schiller [4]) sieht Licht an Krystallen von schwefelsaurem

1) Für *Zn*-Sulfid vergl. eine während der Correctur erschienene Abhandlung von A. Karl, C. R. **144**. p. 841—843 (1907).

2) Pickel, Göttling, Taschenbuch für Scheidekünstler auf das Jahr 1787. p. 55.

3) Schönwald, Crell, Chemische Ann. 1786, 2. p. 48—50.

4) Schiller, Taschenbuch für Scheidekünstler auf das Jahr 1791. p. 45 *, nach Rose.

Kali, wenn von denselben Blättchen abspringen, auch wenn man mit dem Spatel die gebildeten Krystalle vom Gefäss abkratzt. Giobert[1]) sieht ebenfalls die Funken bei krystallisirendem Kalisulfat, welches er vitriol alcalin végétal nennt. Versuche, die Erscheinung aufzuklären, misslingen: er meint zu finden, dass das Leuchten stärker werde, wenn das Gefäss mit der Lösung in der Sonne gestanden habe, und wenn die Oberfläche möglichst gross sei. Electrischer Natur sei das Phänomen nicht. Dann finden Berzelius und Wöhler[2]) wieder bei demselben Salze die Erscheinung; wenn mit einem Glasstabe die Krystalle gerieben werden, sieht man einen leuchtenden Streifen, ein Beweis, dass es sich wirklich um Nachleuchten, nicht nur um momentanes Licht handelt. Wurden die Krystalle wieder gelöst und von neuem gebildet, so trat die Erscheinung nicht wieder auf.

Herrmann[3]) beobachtet sie an einer Lösung von Cobaltsulfat und Kali, Berzelius sieht bei Fluornatrium blassgelbe Funken, Pfaff[4]) bei Strontiumnitrat, namentlich beim Berühren der Krystalle, ebenso Stieren[5]). Pleischl[6]) beschreibt sehr helles Leuchten beim Auskrystallisiren von doppeltschwefelsaurem Kali.

Von Interesse ist eine Abhandlung von Penny[7]), der wieder Funken beim Auskrystallisiren von Kaliumsulfat, das mit *Na*-Salzen verunreinigt ist, findet. Fährt man mit einem Stabe durch die Flüssigkeit, so erhält man eine leuchtende Linie, ein Beweis, dass Nachleuchten, Phosphorescenz vorhanden ist. Sehr starke und viele Funken sieht man, wenn man über fertige Krystalle die heisse Lauge giesst oder heisse Krystalle in kalte Lösung wirft. Diese letzte Beobachtung spricht sehr dafür, dass das Licht auf einem Springen oder Brechen der Krystalle beruht, dass es sich also um Tribophosphorescenz handelt.

Trautz erwähnt noch mir nicht zugängliche Beobachtungen, von Sager[8]) an Kaliumsulfat, wobei er ein Knacken hört, von Pontus[9]) an überkühltem Wasser, von Wächter[10]) an Baryumchlorat. Endlich ist noch Reichenbach[11]) zu nennen, der Leuchten bei Natriumsulfat sieht.

---

1) J. A. Giobert, Sur la phosphorescence du tartre vitriolé. Rozier Observ. s. l. phys. **36**. p. 256—262 (1790).

2) J. Berzelius und Fr. Wöhler, Jahresber. über die Fortschritte der Chemie. 1823. p. 45*, nach Rose.

3) K. S. L. Herrmann, Schweigger J. **40**. p. 70—75 (1824).

4) Chr. H. Pfaff, Schweigger J. **15**. p. 273—276 (1815).

5) Stieren, Pharmac. Centralbl. 1836. p. 400*, nach Rose.

6) A. M. Pleischl, Ueber Lichterscheinungen bei dem Abdampfen einer Lösung des sauren schwefelsauren Kali (Bisulfas lixiviae). Baumgartner, Zs. f. Phys. u. verwandte Wiss. **3**. p. 210—222 (1835).

7) Fr. Penny, Phil. Mag. (4) **10**. p. 401—406 (1855).

8) Sager, Brandes Arch. d. Apothekerver. im nördl. Deutschl. **36**. p. 274 (1822—1831).*

9) Pontus, Fontenelle J. des sc. phys. et chim. 1833.*

10) A. Wächter, Erwähnt von Phipson, Phosphorescence. 1870.*

11) v. Reichenbach, Pogg. Ann. **112**. p. 459—468 (1861).

443. Einen neuen Stoff findet Rose[1]) in der arsenigen Säure; bei Bildung jedes Krystalls ist ein Funke sichtbar, das Licht ist so hell, dass das ganze Zimmer erleuchtet ist. Manchmal dauert das Leuchten bis zu zwei oder drei Tagen, wird namentlich noch sichtbar, wenn man schüttelt. Rose sucht alle Bedingungen auf, damit die Erscheinung recht deutlich werde: die arsenige Säure muss in Salzsäure gelöst gewesen sein, die Abkühlung muss äusserst langsam vor sich gehen, die Ausscheidung muss in der glasartigen Modification erfolgen. In einer zweiten Abhandlung untersucht Rose[2]) das Kalisulfat, sieht aber kein Licht. Wenn er es aber mit Natronsulfat zusammenschmilzt, die entstehende glasige Masse in Wasser löst, so zeigt sich Licht bei der Bildung der Krystalle, die auch beim Reiben oder Berühren leuchten. Bedingung ist, dass das Doppelsalz von K und Na auskrystallisirt. Statt des Natronsulfates kann man auch Chlornatrium oder kohlensaures Natron nehmen. Ebenso erhält er Licht von chromsaurem Kali mit schwefelsaurem oder chromsaurem Natron, von selensaurem Kali mit schwefelsaurem Natron. Rose schliesst, in allen von ihm untersuchten Fällen sei das Auftreten von Licht an die Bildung isomerer Modificationen gebunden.

444. Bei dieser zweifellos falschen Erklärung ist es lange geblieben. Erst im Jahre 1894 bemerkt wieder Bandrowski[3]) die Erscheinung beim Auskrystallisiren von Arsenigsäureanhydrid und dem Doppelsulfat von K und Na. Das Arsenigsäureanhydrid leuchte beim Auskrystallisiren in jeder Modification, aber nur in saurer Lösung, und ein bestimmter Säuregehalt gebe die besten Resultate. Kaliumsulfat allein zeige nie Krystallophosphorescenz, sondern nur gemischt mit Natriumsulfat in einem bestimmten Verhältniss. Bandrowski meint, die Erscheinung beruhe darauf, dass vor der Krystallbildung die dissociirten Ionen sich zu Moleceln zusammenlagern und sich dabei durch Funken entladen. Nach dieser Hypothese müsste auch Licht auftreten, wenn die Dissociation durch Fällung schnell aufgehoben würde: fügt er zu einer heiss gesättigten Lösung von Natriumchlorid Salzsäure, so sieht er erst nebliges, dann helles bläuliches Licht, sogar stark blitzende Funken. Ebenso ist es bei Zusatz von Alcohol. Bei Kaliumchlorid mit Salzsäure oder Alcohol ist das Licht grün, bei Kaliumbromid mit Alcohol ist nur schwaches nebliges Leuchten sichtbar. Dagegen zeige sich beim Fällen durch Bromwasserstoffsäure deutliches Licht. Dies Licht beim Fällen bestehe nicht aus Funken, die mit Knistern verbunden sind, sondern sei mehr phosphorescenzartig. Vielleicht liege also eine andere Ursache dieser Erscheinung zu Grunde, als beim

---

1) H. Rose, Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung. Pogg. Ann. **35.** p. 481—485 (1835); Ann. chim. et phys. (2) **61.** p. 288—293 (1836).

2) H. Rose, Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung. Pogg. Ann. **52.** p. 443—464, 585—600 (1841).

3) E. Bandrowski, Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation. Zs. f. physik. Chem. **15.** p. 323—326 (1894); ibid. **17.** p. 234—244 (1895).

Krystallisiren. Höring[1]) sieht beim Auskrystallisiren eines Ketons von Dibromanetholdibromid starkes grünes Licht, welches im Spectrum eine grüne Linie zeigt. Auch beim Reiben oder Erwärmen phosphorescirt der Körper.

445. Eine eingehendere Untersuchung liefert Trautz.[2]) Er sieht Leuchten an Natriumacetat, Kaliumacetat und Natriumhydroxyd; ferner erwähnt er Baryumchlorat als schon bekannt, und untersucht daher die Chlorate, Bromate und Jodate der Erdalcalimetalle, von denen viele das Leuchten zeigen. Er zieht folgende Schlüsse: Das Leuchten rührt nicht von einer Verunreinigung mit irgend einem phosphorescirenden Stoff her; das Leuchten ist auch vom Lösungsmittel abhängig, ebenso bei Mischungen vom Verhältniss der Componenten. Das Licht tritt nur auf, wenn das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist; ist es erreicht, so kann Leuchten auch durch heftiges Reiben nicht mehr hervorgerufen werden. Häufig zeigen krystalloluminescirende Substanzen im trocknen Zustand Triboluminescenz, manche Thermoluminescenz, einige auch kurze Photoluminescenz. Das Leuchten ist am stärksten bei mässiger Uebersättigung der Lösung. Das Leuchten kann in stark und schwach dissociirenden Lösungsmitteln auftreten. Die Farbe des Lichtes ist weiss, oft grünlich, nur bei Fluornatrium gelblich; meist ist der Effect sehr blendend. Der Effect tritt ein, einerlei, ob Glas-, Porcellan-, Platin- oder Silber-Gefässe benutzt werden, und ob die Lösung zur Erde abgeleitet ist oder nicht.

In einer weiteren Abhandlung führen Trautz und Schorigin[3]) zahlreiche neue Fälle von Krystallophosphorescenz an. Besprochen werden: 1. Arsentrioxyd; das Leuchten entsteht nur in fertig gebildeten Krystallen. Diese sind auch sehr stark tribophosphorescirend, verlieren aber ihre Fähigkeit nach einiger Zeit; die Autoren führen daher den Begriff der temporären Tribophosphorescenz ein. Das Licht zeigt ein continuirliches Spectrum. 2. Doppelsulfat von K und Na. Die Krystalle zeigen ebenfalls starke Tribophosphorescenz, die allmählich verschwindet, schneller bei Erhitzen auf 100°. 3. Kaliumsulfat allein zeigt eine Tribophosphorescenz, die ebenfalls abnimmt. 4. Baryumchlorat verhält sich wie 2. 5. Natriumfluorid zeigt auch permanente Tribophosphorescenz. 6. Kreosolcarbonat besitzt Krystallophosphorescenz und permanente Tribophosphorescenz. 7. Baryumbromat, Sr-Bromat, Ca-Bromat, Mg-Bromat, Na-Bromat zeigen sämmtlich Krystallophosphorescenz und temporäre oder permanente Tribophosphorescenz.

Die Autoren finden dann auch in einigen Fällen Licht bei Ausfällung, können aber nicht alle Beobachtungen von Bandrowski bestätigen. Sie

---

1) P. Höring, Zur Kenntniss des Anethols. Ber. chem. Ges. **37**, 2. p. 1542—1560 (1904) siehe p. 1556.

2) M. Trautz, Ueber neue Luminescenzerscheinungen. Zs. f. wiss. Photogr. **2**. p. 217 bis 223 (1904).

3) M. Trautz und P. Schorigin, Krystalloluminescenz und Triboluminescenz. Zs. f. wiss. Photogr. **3**. p. 80—90 (1905).

schliessen, es handle sich in allen Fällen nur um Triboluminescenz, welche häufig bei frisch gebildeten Krystallen viel grösser sei, als bei älteren. Das Licht ist in allen Fällen bläulich-weiss; es wirkt auf die photographische Platte, nicht auf das Electroscop, geht auch nicht durch schwarzes Papier. Die Erscheinungen treten auch auf, wenn die Substanzen im Dunkeln gekocht waren, sie beruhen also nicht, wie Giobert zu denken scheint, auf vorher eingesaugtem Licht.

446. Dann sind noch einige Abhandlungen von Guinchant und von Gernez zu erwähnen. Guinchant[1]) kommt zum Schluss, dass beim Leuchten der arsenigen Säure das Lösungsmittel keine Rolle spielt; es bilden sich cubische Krystalle und andere; letztere wandeln sich unter Druck in cubische um, und dabei tritt Licht auf, welches ein continuirliches Spectrum zeigt, in dem Roth und Violett wohl wegen Lichtschwäche fehlen. Es handle sich also um Tribophosphorescenz. Gernez[2]) untersucht denselben Stoff; das Licht entstehe nicht bei der Bildung der Krystalle, sondern nur, wenn zwei sich berühren oder zerbrechen; auch wenn man die fertig gebildeten Krystalle mit dem Spatel zerreibt, leuchten sie. Also handelt es sich um Tribophosphorescenz. Ganz dasselbe findet dann Gernez[3]) für Kalisulfat; es leuchtet auch ohne jeden Zusatz von Natriumsulfat, sobald ein Krystall zerbricht oder zerrieben wird, zeigt diese Eigenschaft nicht nur beim Auskrystallisiren, sondern jederzeit. In einer dritten Abhandlung zählt dann Gernez[4]) 100 Metallsalze auf, welche die Erscheinung der Tribophosphorescenz besitzen.

Endlich liefert Trautz[5]) noch eine sehr eingehende und sorgfältige Untersuchung. Es wird sowohl das Erstarren von Schmelzen wie das Auskrystalliren aus Lösungen berücksichtigt, Krystallo- und Tribophosphorescenz untersucht. Auch der Einfluss der Temperatur, der Abkühlungsgeschwindigkeit, der Concentration, die Wirkung von Zusätzen wird erörtert, ebenso die Frage, ob man einen Zusammenhang zwischen Krystallophosphorescenz und chemischer Zusammensetzung finden könne, was bejaht wird. Trautz kommt zum Schluss, dass es sich nur um Tribophosphorescenz handle.

Ueberblickt man alle diese Beobachtungen, so scheint die Annahme reiner Tribophosphorescenz sie genügend zu erklären. Bei der Bildung von Krystallen werden dieselben oft genug beim Wachsen zusammenstossen, sich verdrängen, sich zerbrechen, wobei Licht auftritt, ebenso, wie wenn der Beobachter mit

---

1) J. Guinchant, Luminescence de l'acide arsenieux. C. R. **140**. p. 1101 (1905); Sur les phénomènes de luminescence. J. de phys. (4) **4**. p. 413—417 (1905).

2) D. Gernez, Sur la lumière émise par les cristaux d'anhydride arsenieux. C. R. **140**. p. 1134—1136 (1905).

3) D. Gernez, Sur la triboluminescence du sulfate de potassium. C. R. **140**. p. 1234 bis 1236 (1905).

4) D. Gernez, Triboluminescence des composés métalliques. C. R. **140**. p. 1337—1339 (1905).

5) M. Trautz, Studien über Chemiluminescenz. Zs. f. physik. Chem. **53**. p. 1—111 (1905).

einem Stabe reibt. Solches Zusammenstossen und Reiben wird auch bei den raschen Fällungen von Bandrowski auftreten, dessen Theorie der Entladung der Ionen unhaltbar erscheint, schon da ein Nachleuchten oft genug beobachtet ist. Freilich ist durch Rückführung der Erscheinung auf Tribophosphorescenz nicht viel gewonnen, da wir über deren Wesen auch nichts wissen.

447. Für die Thatsache, dass Körper beim Auflösen Licht zeigen, dass somit Lyophosphorescenz vorliegt, sind nur äusserst wenige Beobachtungen vorhanden: Wiedemann und Schmidt[1]) sprechen zuerst von derselben; das Licht trete nur auf, wenn die Körper vorher bestrahlt waren. Solche Körper sind die durch Kathodenstrahlen gefärbten Haloidverbindungen der Alcalien, namentlich das Chlorid von *Li*, *Na*, *K*. Die Autoren sagen: „Man kann die Erscheinung beobachten, indem man die an der Oberfläche stark gefärbten Substanzen in wenig Wasser wirft, oder sie in der Reibschale mit Wasser übergiesst, oder endlich indem man das Pulver in ein Reagirglas schüttet, Wasser auffüllt und dann schüttelt. Ein heller Lichtblitz durchzieht dann das Glasgefäss." Diese Beschreibung erweckt den Verdacht, dass es sich nur um Tribophosphorescenz handle, da die gefärbten Salze diese deutlich zeigen, bis auf das *Li Cl*, welches nach den Autoren nicht tribophosphorescirt. Ich habe nur noch eine einzige weitere Angabe gefunden, die sich auch auf einen Körper bezieht, dessen Tribophosphorescenz hervorragend stark ist: Zucker. Schwarz[2]) giebt an, derselbe leuchte beim Lösen, desto stärker, je höher die Temperatur des Lösungsmittels ist, d. h. je schneller die Lösung erfolge. Es scheint mir danach äusserst zweifelhaft, ob es wirklich ein mit Lösen verbundenes Leuchten giebt, unabhängig von der dabei leicht auftretenden Tribophosphorescenz.

448. Ich will hier eine Erscheinung anschliessen, die wahrscheinlich Chemiluminescenz ist, aber möglicher Weise hierher gehört, jedenfalls trotz mehrfacher Notizen darüber mir noch nicht aufgeklärt erscheint. Eder[3]) beobachtete, dass wenn man eine mit alcalischer Pyrogallollösung entwickelte Gelatineplatte in Alaunlösung legt, Platte und Flüssigkeit leuchten; dasselbe fand Chandler[4]) und hielt es für eine Wirkung des Silbersalzes. Dann stossen Lenard und Wolf[5]) auf die gleiche Erscheinung und untersuchen sie genauer. Es zeigt sich, dass Alaun, Pyrogallol, Pottasche und unterschwefligsaures Natron gegenwärtig sein muss, die photographische Platte dagegen ist ganz gleich-

---

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **56**. p. 210 (1895).

2) G. Schwarz, Luminescenz bei Lösung. Oesterr. Chem. Ztg. 1903*. Fortschr. d. Phys. **59**, 2. p. 452 (1903).

3) J. M. Eder, Phosphorescenzerscheinungen beim Hervorrufen von Gelatineplatten. Photogr. Mitth. **24**. p. 74 (1887).

4) Chandler, Anthony's photogr. bull. **18**. p. 97 (1887)* nach Eder. Hier sollen schon ältere Beobachtungen erwähnt sein.

5) Ph. Lenard und M. Wolf, Luminescenz der Pyrogallussäure. Wiedem. Ann. **34**. p. 918—925 (1888).

gültig; ausserdem muss die Flüssigkeit mit Sauerstoff gesättigt sein. Beim Einbringen in die Alaunlösung wird die Thonerde gefällt; an ihr verdichte sich Pyrogallol und Sauerstoff und dabei werde die Oxydation bis zur Lichtentwicklung gesteigert. — Nach dieser Erklärung hätten wir es mit einer Chemiluminescenz zu thun, und der Fall gehörte nicht hierher.

Die nächste Beobachtung macht Precht[1]): giesst man zu einer Mischung von Pyrogallol und Natriumsulfat Citronen- oder Essigsäure, so erhält man Aufleuchten. Die Säure mache aus der alcalischen Pyrogallollösung Sauerstoff frei, dieser oxydire das Sulfit, was mit Leuchten verbunden sei. — Helmheim[2]) giebt an, eine photographische Platte, die mit Pyrogallol, Natriumcarbonat und Formaldehyd entwickelt worden sei, phosphorescire an den Stellen, wo sie oberflächlich trocken werde. Es folgen dann eine ganze Reihe kurzer Notizen in der Nature: Vaughton[3]) findet, eine Trockenplatte, die nicht exponirt in Pyrosoda 10 Minuten gelegen, leuchte, wenn man sie in Alaunlösung taucht; war die Platte vorher belichtet, so trete keine Phosphorescenz ein. Auch wenn man nun die Alaunlösung abgiesst und schüttelt, leuchtet sie. Wenn man gefälltes Silberbromid mit Pyrosoda behandle, so leuchte es grünlich. Edwards[4]) theilt mit, statt Alaunlösung könne man auch verdünnte Schwefelsäure nehmen. Auch Chinin-Sulfat oder Hydrochlorid leuchteten mit ein paar Tropfen Schwefelsäure, nicht mit dem gebrauchten Pyroentwickler. Bromsilber mit Pyrosoda geschüttelt, dann in Alaunlösung geschüttet, leuchte. — Ronca[5]) sagt, er habe Licht auch bei der Entwickelung mit Eisenoxalat gesehen; dabei dürfe aber die Temperatur nicht zu niedrig sein. — Bloch[6]) hebt wieder hervor, das Bromsilber habe mit dem Leuchten nichts zu thun; wenn man gebrauchte Pyrosodalösung und Alaunlösung zusammengiesse, entstehe das Licht. — Clarke[7]) endlich giebt an, Licht auch von der gemischten Pyrosodalösung allein erhalten zu haben; es entstehe beim Auskrystallisiren.

Unter allen diesen Beobachtungen finden sich zweifellos auch falsche, so die von Vaughton, dass belichtete Platten sich anders verhalten, als unbelichtete. Ich glaube, dass es sich im Allgemeinen um Oxydationsvorgänge, also um Chemiluminescenz handelt; aber die Angaben von Helmheim und Clarke würden für Krystallophosphorescenz sprechen. Da somit die Erscheinungen nicht sicher geklärt scheinen, habe ich sie in diesem Zusammenhang besprochen.

---

1) J. Precht, Das Phosphoresciren der Gelatineplatten und die Luminescenz der Pyrogallussäure. Photogr. Rundschau. **9**. p. 321—324 (1895).* Fortschr. d. Phys. **51**, 2. p. 100 (1895).

2) A. Helmheim, Leuchtende Entwickler. Photogr. Archiv. **37**. p. 203—205 (1896).* Fortschr. d. Phys. **52**, 2. p. 76 (1896).

3) T. A. Vaughton, Phosphorescence of photograpic plates. Nat. **69**. p. 250 (1904).

4) H. J. Edwards, Phosphorescence of photograpic plates. Nat. **69**. p. 272 (1904).

5) J. F. Ronca, Phosphorescence of photographic plates. Nat. **69**. p. 296 (1904).

6) O. F. Bloch, Phosphorescence of photographic plates. Nat. **69**. p. 296 (1904).

7) W. J. Clarke, Phosphorescence of photographic plates. Nat. **69**. p. 366 (1904).

449. Als möglicher Fall der Tribophosphorescenz sei hier endlich das sogen. Scintilliren der Sidotblende, des Zinksulfids, erwähnt. Von Crookes[1]) wurde bemerkt, dass ein mit dieser Blende überzogener Schirm in der Nähe von Radiumpräparaten ein eigenthümliches Funkeln zeige. Betrachtet man ihn mit einer Lupe, so sieht man bald hier, bald dort leuchtende Sternchen auftauchen, die sofort wieder verschwinden, was man eben Scintilliren genannt hat. Crookes meint, dies rühre von dem Stoss der einzelnen Theilchen der nicht ablenkbaren α-Strahlen her. — Becquerel[2]) bestätigt diese Annahme, die β- und γ-Strahlen erzeugten ruhige Phosphorescenz. Durch den Stoss der α-Theilchen werde die Zinkblende zertrümmert, es läge also Tribophosphorescenz vor. Wenn man Körnchen der hexagonalen Blende zwischen zwei Glasplatten zerdrückt, beobachtet man dasselbe Scintilliren. Tommasina[3]) findet, das Funkeln sei nur an der Oberfläche vorhanden; der Schirm verliert allmählich die Fähigkeit zu funkeln, aber sie kann ihm durch positive oder negative Entladungen wieder ertheilt werden. Tommasina will dies durch die Annahme erklären, in den Krystallen seien kleine Spalten vorhanden, die durch den Stoss der α-Theilchen vergrössert, aber nicht neu gebildet werden könnten. Bei der Weiterspaltung entständen electrostastische Funken. Durch die äusseren Entladungen würden neue Sprünge erzeugt, die wieder durch die α-Theilchen vergrössert werden können.

Webster[4]) findet indessen, dass der Schirm auch ruhige leuchtende Punkte und Lichtblitze zeigt, wenn das Radium entfernt ist. Baumhauer[5]) sieht Leuchten, wenn man die Sidotblende anhaucht, oder Wasserdampf oder kaltes Wasser herankommt, ebenso wenn der Schirm gebogen wird. Auch Seddig[6]) beobachtet Phosphorescenz beim Abkühlen, und fortwährende Scintillation ohne äussere Anregung. Letzteres findet auch Perman[7]); die Blende sei nicht radioactiv, könne sich also nicht etwa durch α-Strahlen selbst anregen, sondern es müsse in ihr eine Structuränderung vorgehen, welche das Leuchten bedinge. Schenck und Mihr[8]) beobachten, dass Ozon die Sidot-

1) W. Crookes, Certain properties of the emanations of radium. Chem. News **87.** p. 241 (1903). Siehe auch Chem. News **87.** p. 157—158 (1903). Crookes stellt ein besonderes Instrument, das Spinthariscop, her, um die Erscheinung zu zeigen.

2) H. Becquerel, Sur la phosphorescence scintillante que présentent certains substances sous l'action des rayons du radium. C. R. **137.** p. 629—634 (1903).

3) Th. Tommasina, C. R. **137.** p. 745—747 (1903).

4) C. S. St. Webster, The scintillation of radium. Chem. News **88.** p. 83 (1903).

5) H. Baumhauer, Beobachtungen über das Leuchten des Sidotblendenschirms. Physik. Zs. **5.** p. 289 (1904).

6) M. Seddig, Ueber Leuchterscheinungen und spontanes Scintilliren der Sidotblende. Zs. f. wiss. Phot. **2.** p. 292—294 (1904).

7) E. P. Perman, The spontaneous scintillation of hexagonal blende. Nat. **70.** p. 424 (1904).

8) R. Schenk und F. Mihr, Ueber das Leuchten der Sidot'schen Blende unter dem Einfluss des Ozons. Ber. chem. Ges. **37.** p. 3464—3467 (1904).

blende zu kräftigem Leuchten bringt; dabei wandelt sich das Sulfid in Sulfat um, es ist also Chemiluminescenz; gleichzeitig scintillirt der Schirm. Dies Scintilliren zeigt der Schirm aber immer, auch ohne Ozon, freilich viel schwächer. Es lässt sich verstärken auch durch andere Mittel, z. B. durch das Anzünden eines Streichholzes. — Da in diesen Fällen nicht ersichtlich ist, woher Tribophosphorescenz kommen soll, ist auch dies Scintilliren nicht als aufgeklärt zu betrachten.

4. Erregung der Phosphorescenz durch Funken.

450. Dass Phosphore durch das Licht electrischer Funken erregt werden können, mag wohl schon früher bemerkt worden sein[1]); aber die erste ausführliche Untersuchung unternimmt Kortum[2]). Er lässt die Funken von Leidener Flaschen dicht über die Oberfläche der Körper gehen, beobachtet die Farbe des Lichtes, seine Dauer, die Breite des leuchtenden Streifens. Alle phosphorescirenden Körper zeigen im ersten Moment ihre besondere Farbe, die dann aber in „Blass" übergeht. Vegetabilische und thierische Stoffe müssen vollkommen trocken sein; dann aber gehört der mehlgebende Kern von Baumfrüchten, die Wurzeln fast aller Küchengewächse, die Samen der Hülsenfrüchte zu den besten Phosphoren. Auch Eis phosphorescirt, Wasser nicht. Geringe Calcination erhöht oft die Phosphorescenz bedeutend. Zum Leuchten ist kein Sauerstoff nöthig. Sämmtliche Metalle und Schwefel phosphoresciren nicht. — Die Wirkung des Funkens beruht nicht auf irgend einer electrischen Materie, sondern ausschliesslich auf seinem Licht, es ist Photophosphorescenz.

Kortum giebt eine Tabelle von 168 Stoffen, an denen er Phosphorescenz gefunden hat; ich will einige der Körper anführen: Soda, Weinstein, Austerschalen, Eierschalen, Elfenbein, Knochen, Wachs, Käse, Tischlerleim, Seide, Wolle, Baumwolle, Leinen, Papier, Holz, Gummi arabicum, Stärke, Querschnitt von Rosskastanien (21 Secunden währendes bläuliches Licht), Kartoffeln, weisse Rüben, Meerrettig, Mandel, Haselnuss, Bohnen, Erbsen, Quarz, Mondstein, Feldspath u. s. w. — Dann folgt eine Tabelle von Körpern, die durch Funken nicht phosphoresciren, z. B. Berliner Blau, grünes Glas, Porcellan, Fayance, Schwefel, Harze, Siegellack, frisches Holz, Butter, Fette, Talk, Braunstein, Bernstein, Achat, Turmalin, Basalt, Thonschiefer u. s. w.

451. Wesentlich Neues fügt Dessaignes[3]) hinzu. Er findet zunächst,

---

1) Lane soll dies bei Kalkspath und Gyps bemerkt haben; ich habe nicht finden können, wo er es sagt. Für Zucker sei es länger bekannt. Nach Dessaignes, Delamétherie J. de phys. **68**. p. 444—467 (1809).

2) K. Kortum, Resultate einer Reihe electrischer Versuche in der Absicht angestellt: die phosphorische Eigenschaft verschiedener Körper zu beobachten. Lichtenberg-Voigt, Magazin f. d. Neueste a. d. Phys. u. Naturw. **9**, 2. p. 1—44 (1794).

3) J. Ph. Dessaignes, Mémoire sur la phosphorescence. Delamétherie J. d. Phys. **68**. p. 444—467 (1809).

dass kein Leiter der Electricität durch den Schlag einer Leidener Flasche phosphorescirend werde, während der Schlag bei den Isolatoren und Halbleitern sehr kräftig wirkt, auch bei denen, die durch Sonnenlicht nicht erregt werden können. — Dann aber findet er, dass Körper, die durch zu hohes Erhitzen der Phosphorescenzfähigkeit beraubt worden sind, z. B. Flussspathpulver, wieder phosphorescirend werden, wenn man einige Funken durch sie hindurchgehen lässt. Dessaignes [1]) kommt später noch einmal darauf zurück; er bringt die nicht mehr thermophosphorescirenden Körper in ein barometrisches Vacuum, in welchem oben ein Platindraht eingeschmolzen ist, während die Quecksilbersäule als zweite Electrode dient. Bei wiederholten Entladungen sieht man die Körper immer heller leuchten, und die Thermophosphorescenz ist ihnen wiedergegeben. Dass nicht schon der erste Schlag volle Wirkung ausübt, betrachtet Dessaignes als Beweis dafür, dass nicht das electrische Licht wirkt, sondern die Electricität selbst, von welcher der Körper bei jeder Entladung etwas zurückbehalte.

Dann nimmt Heinrich [2]) die Frage auf. Er lässt die Funken einer Leidener Flasche, die mit einer Reibungselectrisirmaschine geladen wird, über die Oberfläche der untersuchten Körper gehen. Er findet, dass sich im Allgemeinen die Körper genau so verhalten, wie gegen das Sonnenlicht; gute Phosphore für dieses sind auch gute Phosphore für electrische Funken. Bringt man eine Glasplatte zwischen Funken und Körper, so wird die Wirkung nur wenig geschwächt. Versuche mit Funken einer Volta'schen Säule scheitern wegen zu grosser Schwäche. Heinrich bespricht ausführlich, dass weder eine Erwärmung, noch eine Art Reibung, noch die Electricität als solche die Phosphorescenz hervorrufen könne, sondern dass ausschliesslich das Licht des Funkens wirksam sei. Später freilich scheint Heinrich seine Ansicht geändert zu haben. Er schreibt [3]): „Da ich wusste, dass electrisirte Körper nicht nur sehr schön phosphorescièren, sondern durch Electricität die Metallkalke auch wieder hergestellt werden, und dass es hierbei nicht auf das Licht, sondern auf den electrischen Stoff ankomme, so wollte ich versuchen, ob nicht bei einigen Körpern die durch Hitze zerstörte Phosphorescenz durch Electricität wieder könnte hervorgerufen werden.“ Das gelingt denn auch bei Kalk, Flussspath und Schwerspath, die er in Glasröhrchen füllt, durch die er electrische Funken gehen lässt.

452. Pearsall [4]) macht ähnliche Versuche, ohne von seinen Vorgängern

1) J. Ph. Dessaignes, Sur la propriété phosphorescente rendue par l'électricité à des corps qui l'avaient perdue. Delamétherie J. de phys. **71.** p. 67—70 (1810).

2) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz der Körper... Erste Abhandlung 1811. p. 85 bis 104.

3) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz der Körper... Zweite Abhandl. 1812. p. 238 ff.

4) Th. J. Pearsall, Ueber die Wirkung der Electricität auf die bei Erwärmung phosphorescirenden Mineralien. Proc. Roy. Instit. 1. p. 77—83 (1831)*. Pogg. Ann. **20.** p. 252 bis 260 (1830).

etwas zu wissen. Chlorophan und Apatit, denen durch Glühen die Thermophosphorescenz genommen war, erhalten sie durch vorbeigehende Funken wieder, auch gewöhnlicher Flussspath, der sonst nicht thermophosphorescire, ebenso einige Diamanten. Der Flussspath färbt sich durch Funken blau. In einer weiteren Abhandlung[1]) meint dann Pearsall, vielleicht könne man vielen Körpern, die sonst gar nicht thermophosphoresciren, diese Eigenschaft durch Funken verleihen. Das findet er bestätigt; freilich sind alles Körper, deren gewöhnliche Thermophosphorescenz längst bekannt ist. Auch er bemerkt, dass mit der Zahl der Funken das Leuchten zunimmt. Dann schliesst er die Substanzen in Glasröhren ein, lässt den Funken aussen vorbeigehen, mit demselben Erfolge. Er meint, die Erregung hänge weder von dem Licht des Funkens noch von der Menge der übergehenden Electricität, sondern von ihrer Spannung ab.

Zahlreiche Versuche machen Biot, C.A. Becquerel und E. Becquerel[2]). Sie kommen zu dem Schluss, dass nur das Licht des Funkens erregend wirke, und zwar nur der kurzwellige Theil desselben; daher wird die Wirkung durch Glas erheblich geschwächt, nicht durch Quarz. Aehnlich schliesst Draper[3]).

Becquerel[4]) hat auch bei seinen eingehenden Versuchen über Phosphorescenz den electrischen Funken zur Erregung benutzt, hat den Funken auch in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Drucken überspringen lassen, und so, ohne es zu wissen, auch zuerst die Erregung durch Kathodenstrahlen beobachtet. Da seit der älteren Zeit bekannt geworden war, dass namentlich die kurzen Wellenlängen Fluorescenz und Phosphorescenz stark erregen, da andererseits seit Stokes auch bekannt war, dass Funken und Bogen gegenüber dem Sonnenlicht sehr reich an kürzeren Wellen sind, haben Becquerel und seine Nachfolger allgemein angenommen, es handle sich bei den Funken ausschliesslich um Lichtwirkung[5]).

453. Zu einem anderen Resultate gelangt E. Wiedemann[6]). Nachdem an die Möglichkeit, erhitzten Körpern Thermoluminescenzfähigkeit durch Funken wiederzugeben, erinnert ist, heisst es: „Mannigfache Versuche haben gezeigt, dass die Wirkung des Funkens in vielen Fällen nicht von dem in ihm enthaltenen violetten oder ultrovioletten Lichte herrührt (die wirkenden

---

1) Th. J. Pearsall, Fernere Versuche über die Erregung von Phosphorescenz und Farbe in Körpern mittelst Electricität. Proc. Roy. Instit. **1**. p. 267—281 (1831)*. Pogg. Ann. **22**. p. 566—584 (1831).

2) J. B. Biot, C. R. **8**. p. 223—229, 315—327 (1839); A. C. Becquerel, C. R. **8**. p. 183, 216—223 (1839); A. C. Becquerel, J. B. Biot et E. Becquerel, Arch. du Muséum d'hist. nat. **1**. p. 215—241 (1839); E. Becquerel, C. R. **8**. p. 334—337, 493—497 (1839). — Vergl. p. 642.

3) J. W. Draper, Phil. Mag. (3) **27**. p. 435—457 (1845).

4) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 5—119 (1859).

5) Denselben Schluss zieht für Erregung der Fluorescenz G. G. Stokes. Phil. Trans. 1852. II. p. 546.

6) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).

Strahlen wurden auch von Flussspath absorbirt), sondern von besonderen Strahlen, die, um ihre Natur zunächst unbestimmt zu lassen, „Entladungsstrahlen“ genannt wurden. Sie sind wahrscheinlich wenigstens theilweise den Kathodenstrahlen nahe verwandt; das Auftreten von solchen ist auch wahrscheinlich, da in dem Funken und wohl auch in der positiven Lichtsäule in einem Entladungsrohr schnelle Potentialschwankungen auftreten.“ Die Wirkung der Funken soll auch eine andere sein, als die des ultravioletten Lichtes; der Funke soll zwar helles Leuchten und Thermophosphorescenzfähigkeit hervorrufen, aber nur sehr kurzes Nachleuchten, also keine ausgesprochene Phosphorescenz. Die Thermophosphorescenz wachse mit der Intensität des Funkens und der Dauer der Bestrahlung bis zu einem Maximum. — Die Angabe, dass der Funken nur schwaches Nachleuchten hervorrufe, widerspricht vielen älteren Angaben; Heinrich z. B. sieht Austerschalen 50 Minuten lang nachleuchten, viele andere Körper mehrere Minuten.

Die sogen. Entladungsstrahlen sind dann näher von Hoffmann[1]) untersucht worden, namentlich in ihrer Wirkung auf eine „feste Lösung“ von *Mn*-Sulfat in *Ca*-Sulfat. Der Autor findet, dass Thermophosphorescenzfähigkeit ausbleibt, sobald zwischen den Funken und die Substanz irgend ein fester Körper, auch Quarz oder Flussspath, gebracht wird. Auch Sauerstoff, Kohlensäure und Leuchtgas absorbiren die Entladungsstrahlen vollständig, während *N*, *H* und Luft durchlässig sind. Die Entladungsstrahlen gehen von allen Stellen der Funkenbahn aus, etwas stärker von der Kathode; die Natur der Electroden hat keinen Einfluss, wohl aber scheint die Natur des umgebenden Gases solchen zu haben, indem Funken in *H* viel stärker wirken. Die Entladungsstrahlen pflanzen sich geradlinig fort, werden durch den Magnet nicht abgelenkt. Durch schwarzes Papier gehen sie nicht hindurch, wenn der Funke bei Atmosphärendruck erzeugt wird. Wenn der Druck kleiner wird, werden die Strahlen immer durchdringender. Büschelentladungen enthalten keine Entladungsstrahlen, sie sind nicht im Stande, Thermophosphorescenz hervorzurufen.

Im Gegensatz zu dieser letzten Angabe finden Trowbridge und Burbank[2]), dass geglühter Flussspath durch Büschelentladung wieder thermophosphorescirend werde, ebenso durch Röntgenstrahlen, nicht durch Magnesium- oder Sonnenlicht. Da Röntgenstrahlen den getroffenen Körper electrisiren, sei also Electrisirung die Bedingung für die Erregung.

Es sei hier noch eine Beobachtung erwähnt, die freilich nicht in directem Zusammenhang mit der Erregung durch Funken steht: Dufour[3]) giebt an,

---

1) A. W. Hoffmann, Ueber Entladungsstrahlen und einige Beziehungen derselben zu den Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen. Wiedem. Ann. **60**. p. 269—299 (1897).

2) J. Trowbridge and J. E. Burbank, Phosphorescence produced by electrification, Amer. J. (4) **5**. p. 55—56 (1898); Phil. Mag. (5) **45**. p. 100—102 (1898).

3) H. Dufour, Arch. sc. phys. et nat. (4) **18**. p. 201—203 (1904).

wenn man eine belichtete und daher phosphorescirende Platte von Calciumsulfid und von Zinksulfid stillen Entladungen aussetze, so werde an der getroffenen Stelle das *Ca* heller, das *Zn* dunkler; aber sobald man die Electrisirung aufhören lässt, sind beide Platten sofort wieder auf der ganzen Oberfläche gleichmässig hell.

454 Ueberblickt man sämmtliche hier besprochenen Thatsachen, so scheint mir, man muss zwei Wirkungen des Funkens trennen: die Erregung von Phosphorescenz, und die Wiedergabe von Thermophosphorescenz nach zu hoher Erhitzung. In Bezug auf die erste Wirkung wird heute wohl ganz allgemein angenommen, dass im Wesentlichen das kurzwellige Licht des Funkens die Wirkung hervorbringe, dass also der Funke auf dieselbe Stufe mit allen übrigen Lichtquellen zu stellen sei, die kurze Wellen genügend stark emittiren, also vor allem mit dem Bogenlicht, Magnesiumlicht, nicht in allen Fällen mit dem Sonnenlicht, da diesem die Wellen unter 300 $\mu\mu$ fehlen. Hier handelt es sich also immer um Photophosphorescenz. Vielleicht werden auch vom Funken ausgehende Electronen mitwirken; das wären Wiedemann's Entladungsstrahlen.

Anders ist es mit der Wiederbelebung der Thermophosphorescenz. Solange Körper wie Flussspath nicht zu hoch erhitzt worden sind, kann man durch Belichtung immer wieder die Fähigkeit der Thermophosphorescenz erzielen; dabei ist es einerlei, ob man mit Sonnen-, Bogen- oder Funkenlicht beleuchtet. Hat man aber die Erhitzung zu hoch getrieben, so bleibt Sonne und Bogen wirkungslos, nur der Funke oder Röntgen- oder Radiumstrahlen können die verlorene Fähigkeit wiedergeben. Es scheint, dass hier in der That an eine electrische Wirkung gedacht werden muss. Es wäre sehr wohl möglich, dass diese Bestrahlung durch Freimachung von Electronen, Ionisirung, den Körper wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückbringt. Dafür spricht, dass nach mehrfachen Angaben z. B. der Flussspath beim Erhitzen auf hohe Temperatur entfärbt wird, durch Funken oder Röntgenstrahlung aber die Farbe wieder hergestellt wird. Indessen sind die Versuche kaum genau genug ausgeführt worden, als dass man sichere Schlüsse ziehen könne. Ich glaube, hier wäre ein Punkt, wo eine sorgfältige Forschung einsetzen sollte, um vielleicht zu wichtigen Aufschlüssen über das Wesen der Phosphorescenz überhaupt Aufschluss zu geben.

5. Erregung der Phosphorescenz durch Kathodenstrahlen.

455. Der erste, welcher phosphorescenzfähige Körper im Vacuum electrischen Entladungen aussetzte, war Dessaignes[1]; er verfolgte damit aber nur den Zweck, erhitzten Körpern Phosphorescenz wiederzugeben. E. Becquerel[2]) untersucht die Wirkung des Funkens auf Fluorit und Austerschalen,

1) J. Ph. Dessaignes, Delamétherie J. de phys. **71**. p. 67—70 (1810).
2) E. Becquerel, C. R. **8**. p. 493—497 (1839).

die sich unter der Luftpumpenglocke befinden, während der Funke aussen überschlägt; dann aber bringt er auch den Funken ins Vacuum, findet indessen seine Wirkung schwach. Hier müssen Kathodenstrahlen thätig gewesen sein, aber wahrscheinlich war die Kathode ungünstig gestellt und geformt, so dass sehr wenig Strahlen auf die Phosphore fielen, wahrscheinlich war auch das Vacuum recht schlecht. — Später kommt Becquerel[1]) auf diese Methode zurück, schliesst die Substanzen aber jetzt in eine evacuirte, mit eingeschmolzenen Drähten versehene Glasröhre ein. Der Druck wird freilich nur auf 1 bis 2 Tausendstel einer Atmosphäre heruntergesetzt, aber die Phosphorescenz sei sehr glänzend, wenn auch das Licht des leuchtenden Gases sich während des Ueberganges der Entladungen beimische. Erwähnt werden Chininbisulfat, die Doppelcyanüre von Platin, die Sulfide von *Ca* und *Sr*. Becquerel bemerkt auch schon, dass der Effect in der Nähe der Kathode grösser sei, als an den übrigen Stellen des Rohres, meint aber, das rühre davon her, dass das Licht in den Röhren andere Wellenlängen an der Kathode und Anode enthalte. Auch dass das Glas grün phosphorescire, ebenso wie im Phosphoroscop durch Sonnenlicht, wird hervorgehoben. Becquerel schliesst: „En somme, le mode d'expérimentation que je viens de décrire offre un des moyens les plus frappants que l'on puisse employer . . ., pour montrer les effets lumineux des corps qui ont la faculté de conserver pendant un temps plus ou moins long l'action exercée par la lumière.“ — Als Electricitätsquellen nimmt er die Electrisirmaschine oder den Inductionsapparat, die Röhren werden zum Theil auch nur mit äusseren Electroden versehen.

Es kann nach diesen Angaben keinem Zweifel unterliegen, dass E. Becquerel als erster Kathodophosphorescenz bei vielen Körpern beobachtet hat, so dass seine Prioritätsreclamation[2]) gegen Crookes berechtigt war; ebenso zweifellos aber ist, dass er nicht erkannt hat, dass es sich hier nicht um Erregung durch Lichtstrahlen handelt; die besondere von der Kathode ausgehende Wirkung hat zuerst Crookes gefunden, und so konnte auch er erst der Kathode passende Gestalt und Lage geben.

Nichts Neues bringt daher Goldstein[3]), wenn er findet, das grüne Leuchten des Glases in evacuirten Röhren sei Phosphorescenz, oder wenn er[4]) bemerkt, dass in Geisslerröhren verschiedene Körper phosphoresciren, z. B. Platindoppelcyanüre, kohlensaure Erden, Uransalze, Alcalihydrate.

456. Inzwischen hatte Hittorf seine bekannten Untersuchungen über Entladungen in hoch verdünnten Räumen ausgeführt und Crookes dieselben

---

1) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 5—119 (1859); siehe 92—97.

2) E. Becquerel, C. R. **92**. p. 1283 (1881).

3) E. Goldstein, Vorläufige Mittheilungen über electrische Entladungen in verdünnten Gasen. Berl. Ber. 1876. p. 279—295.

4) E. Goldstein, Ueber die durch electrische Strahlen erregte Phosphorescenz. Wien. Ber. **80**, II. p. 151—156 (1879).

fortgesetzt, und es waren viele Eigenschaften der Kathodenstrahlen gefunden worden. Crookes nahm bekanntlich an, dass sie aus materiellen Theilchen bestehen, welche mit grosser Geschwindigkeit von der Kathode senkrecht zu deren Oberfläche fortgeschleudert werden; das moleculare Bombardement sollte an den getroffenen Körpern die verschiedenen Wirkungen hervorrufen. Crookes[1]) bemerkt, dass das englische (bleihaltige) Glas nicht grün, sondern blau phosphorescire; dann findet auch er[2]) das Phosphoresciren der verschiedenen künstlichen Leuchtpulver, der Sulfide aus *Ca* und *Sr*. Noch besser seien Diamanten; die südafrikanischen senden meist blaues Licht aus, andere alle möglichen anderen Farben. Rubin, ebenso Thonerde leuchten roth; dabei ist das Spectrum discontinuirlich; es zeigt sich ein schwaches continuirliches Stück bis *B*, dann eine scharfe helle Linie bei 6895, — ganz so wie es Becquerel im Phosphoroscop unter Sonnenstrahlen gefunden hatte. — Im Anschluss an diese Angaben folgt eine Mittheilung von Maskelyne, dass das Phosphorescenzlicht des Diamants unpolarisirt sei, das rothe des Smaragds, das blaugrüne des Saphirs, das des Rubins, Zinnsteins und Zirkons aber polarisirt seien.

E. Wiedemann[3]) findet, dass die Platincyandoppelsalze unter Kathodenstrahlen polarisirtes Licht aussenden und ihre Farbe ändern, was durch Wasserverlust erklärt wird.

Crookes[4]) untersucht nun eine Reihe von Oxyden: von *Be*, *Zr*, *Y*, *Er*, *Ti*, *Mg*, *Ba*, *Sr*, *Ca*, *K*, *Na*, *Li*, die alle phosphoresciren; dagegen findet sich kein Licht bei den Oxyden von *Di*, *Sn*, *Fe*, *Cr*, *Ce*, *Th*, *Ba*. E. Becquerel[5]) betont die Identität des so erzeugten Lichtes mit dem durch Sonnenstrahlen hervorgerufenen, sieht auch im Lichte von Uransalzen die Emission von Bändern.

457. In den folgenden Jahren erscheinen nun zahllose Arbeiten über Kathodosphosphorescenz, namentlich von Lecoq und von Crookes. Es handelt sich in ihnen um die Frage, ob das Phosphorescenzlicht z. B. des Rubins oder der Thonerde von dem *Al* herrühren, oder ob Spuren von Verunreinigungen das Licht bedingen. Von Crookes wird diese Untersuchungsmethode namentlich auf die seltenen Erden angewandt, und bei ihnen finden sich sehr schöne und characteristische discontinuirliche Phosphorescenzspectra, deren Ursprung aber wieder zweifelhaft bleibt. Die Arbeiten, welche sich auf die seltenen Erden

---

1) W. Crookes, On the illumination of lines of molecular pressure, and the trajectory of molecules. Phil. Trans. **170**, I. p. 135—164 (1879).

2) W. Crookes, Contributions to molecular physics in high vacua. Phil. Trans. **170**, II. p. 641—662 (1879).

3) E. Wiedemann, Ueber das durch electrische Entladungen erzeugte Phosphorescenzlicht. Wiedem. Ann. **9**. p. 157—160 (1880).

4) W. Crookes, On discontinuous phosphorescent spectra in high vacua. Proc. Roy. Soc. **32**. p. 206—213 (1881); Nat. **24**. p. 89—91 (1881); Ann. chim. et phys. (5) **23**. p. 555—565 (1881); C. R. **92**. p. 1281—1283 (1881).

5) E. Becquerel, Étude spectrale des corps rendus phosphorescents par l'action de la lumière ou par les descharges électriques. C. R. **101**. p. 205—210 (1885).

beziehen, will ich gesondert für sich besprechen, da nur so ihr Inhalt dargestellt werden kann. Hier sollen die übrigen Arbeiten kurz skizzirt werden.

Veranlasst durch die Arbeiten von Crookes namentlich über *Y* untersucht Lecoq zuerst den Einfluss der Beimischung von *Mn*-Sulfat zu anderen Substanzen auf deren Kathodophosphorescenz; dass *Mn* bei den künstlichen Phosphoren eine wichtige Rolle spielt, war schon früher von E. Becquerel bemerkt worden. In der ersten Abhandlung findet Lecoq[1]), dass reines *Mn*-Sulfat oder -Oxyd nicht phosphorescire. Reines *Ca*-Sulfat gielt nur ein äusserst schwaches continuirliches Spectrum. Fügt man aber 5% *Mn*-Sulfat zu, so erhält man prachtvolle Phosphorescenz, deren Spectrum von 660 $\mu\mu$ bis zum Blau reicht, Max. bei 540. *Ba*-Carbonat mit *Mn* giebt 670—553, Max. 589; *Mg*-Sulfat mit *Mn*: 672—583, Max. 620; *Zn*-Sulfat mit *Mn* 672—560, Max. 628; *Cd*-Sulfat mit *Mn*: 662—495, Max. 559; *Sr*-Oxalat und -Carbonat geben schöne violette Phosphorescenz; Zusatz von *Mn* ändert wenig: 619—519, Max. 562, daneben im Indigo ein schwaches unscharfes Band. Bleisulfat mit *Mn*: 582—576; *Be*-Sulfat mit *Mn*: 669—484, Max. 564.

In einer zweiten Arbeit[2]) wird ebenso Wismuth untersucht. Reines *Bi*-Sulfat phosphorescirt nicht; setzt man zu *Ca*-Sulfat etwas *Bi*-Sulfat, so erhält man orangefarbiges Licht, dessen Helligkeit mit wachsendem *Bi*-Gehalt zunimmt, ein Max. erreicht, dann wieder abnimmt und verschwindet. Das Licht reicht von 673—578, Max. 640; *Ca*-Carbonat mit *Bi* giebt keine Phosphorescenz; *Sr*-Sulfat mit *Bi*: 664—567, Max. 598; Ba-sulfat mit *Bi* leuchtet roth, 654—584, Max. 622; Mg-Sulfat mit *Bi*: 676—586, Max. etwa 636—632. Keine Phosphorescenz geben *Zn*-, *Cd*-, *Pb*-Sulfat mit *Bi*-Sulfat, das Oxyd von *Zn, Cd, Mg* mit dem Oxyd von *Bi*.

In drei weiteren Arbeiten[3]) werden complicirtere Gemische untersucht: *Y*-Sulfat mit *Mn*-Sulfat leuchtet gelbgrün: 650—489, Max. 564; *Y*-Sulfat und *Bi*-Sulfat: 684—579, Max. 642; Gemische von *Mn* und *Bi* mit *Ca*-Sulfat zeigen die Maxima von *Mn* und von *Bi*, dagegen $Mn + Bi + Cd$ zeigt nur *Mn*, $Mn + Bi + Sr$ nur *Bi*. Bei $Mn + Zn + Ca$ überwiegt die Wirkung von *Ca*, bis bei wachsender Menge von *Zn* die Lage des Bandes die im *Zn*-Sulfat wird. — $Cd + Zn + Mn$ (es sind immer die calcinirten Sulfate) zeigt beide Phosphorescenzmaxima; bei $Mg + Ca + Mn$ überwiegt *Ca*. Bei $Ba + Ca + Mn$ ist nur die Phosphorescenz $Ca + Mn$ sichtbar, $Zn + Ca + Bi$ zeigt nur $Ca + Bi$. — Bei $Ca + Cd + Bi + Mn$ sind drei der vier möglichen Maxima vorhanden.[4])

---

1) Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence des composés du manganèse soumis á l'effluve électrique dans le vide. C. R. **103**. p. 468—471 (1886).

2) Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence des composés du bismuth soumis à l'effluve électrique dans le vide. C. R. **103**. p. 629—631 (1886).

3) Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence du manganèse et du bismuth. C. R. **103**. p. 1064—1068 (1886); C. R. **104**. p. 1680—1885 (1887); C. R. **105**. p. 45—48 (1887).

4) Siehe dazu: E. Becquerel, Action du manganèse sur le pouvoir de phosphorescence du carbonate de chaux. C. R. **103**. p. 1098—1101 (1886).

In ähnlicher Weise untersucht Lecoq[1]) nun die Wirkung von Chrom, da er meint, die rothe Phosphorescenz der Thonerde beruhe nur auf Anwesenheit von Spuren von *Cr*. Thonerde mit *Mn*-Oxyd giebt grünes, mit *Bi*-Oxyd violettes Licht; Magnesia mit *Cr*-Oxyd rothes Licht. Er stellt eine Thonerde her, welche kein rothes Licht mehr zeigt; allein Becquerel[2]) findet, dass sie nach Erhitzung auf 1200—1500° doch wieder das rothe Licht und das von ihm zuerst gezeichnete Spectrum giebt. Uebrigens macht Becquerel hier darauf aufmerksam, dass zwischen der Beobachtung im Phosphoroscop und im Vacuum dadurch ein Unterschied entstehen könne, dass man im letzteren Fall während der Erregung beobachtet, nur momentan vorhandene Bänder also sichtbar sein können, die im Phosphoroscop fehlen.

Lecoq[3]) giebt an, dass Thonerde mit *Mn* das grüne Licht gebe, auch wenn nur $\frac{1}{1750000}$ *Mn*-Oxyd gegenwärtig sei. — Auch die Oxyde von *Mg* und *Ga* mit *Cr*-Oxyd zeigen die rothe Linie. Er stellt nun reinere Thonerde her, die kein rothes Licht im Vacuum mehr giebt; allein Becquerel[4]) findet auch jetzt wieder rothes Licht; er giebt indessen zu, dass es sehr schwach sei, durch Zusatz von *Cr* sehr verstärkt werde. Dann findet Lecoq[5]), dass reinste Thonerde allein blaugrün leuchtet, mit *Cr* die scharfe Linie bei *C* und eine zweite von grösserer Wellenlänge zeigt; noch $\frac{1}{50000}$ *Cr* ist erkennbar. Setzt man *Bi* zu, so wird die rothe Linie geschwächt. Es gelingt dann Lecoq[6]), die rothe Linie auch im Phosphoroscop zum Verschwinden zu bringen. Für die Mischung *Ga*-Oxyd + *Cr* giebt er an[7]), anfangs sei eine rothe Linie bei 6897—6898 sichtbar; aber sie verschwinde bald, und ein breites Band mit Mitte 6619 werde sichtbar.

Aus den gesammten Beobachtungen werden nun durch Lecoq[8]) folgende Schlüsse gezogen, deren meiste nicht nur für Kathodophosphorescenz gelten:

1. Eine Materie, die bei einem Körper als festes Lösungsmittel sehr wirksam ist, kann bei einem nahe verwandten Körper ganz unwirksam sein.
2. Eine Materie kann sich bei einem Metallsalz activ erweisen, bei einem anderen Salze desselben Metalls unwirksam sein oder andere Phosphorescenz geben; manchmal finden sich auch sehr ähnliche Phosphorescenzen mit verschiedenen Salzen desselben Metalls.

---

1) Lecoq de Boisbaudran, Sur la fluorescence rouge de l'alumine. C. R. **103**. p. 1107 (1886).

2) E. Becquerel, Sur la phosphorescence de l'alumine. C. R. **103**. p. 1224—1227 (1886).

3) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **104**. p. 330—334 (1887).

4) E. Becquerel, Remarques. C. R. **104**. p. 334—335 (1887).

5) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **104**. p. 478—482 (1887).

6) Lecoq de Boisbaudran, Sur la fluorescence rouge de l'alumine. C. R. **104**. p. 554—556, 824—826 (1887).

7) Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence rouge de la galline chromifère. C. R. **104**. p. 1584—1585 (1887).

8) Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence du manganèse et du bismuth. Remarques ou conclusions. C. R. **105**. p. 206—208 (1887).

3. Stark gefärbte Körper sind ungeeignet als Lösungsmittel.
4. Eine Substanz kann Lösungsmittel für andere active Substanzen sein, und selbst andern gegenüber als activer Körper wirken.
5. Wenn zwei active Substanzen sich in einem für sie geeigneten Lösungsmittel befinden, so können sich die Phosphorescenzen gegenseitig schwächen, ohne sich wesentlich zu ändern.
6. Die Phosphorescenzen können sich auch vernichten.
7. Eine zwar sonst active, aber für ein bestimmtes Lösungsmittel unwirksame Substanz kann die Phosphorescenz einer andern activen Substanz in diesem Lösungsmittel schwächen.
8. Die Phosphorescenz scheint schwächer zu werden, wenn man noch ein Lösungsmittel zufügt, welches für die betreffende active Substanz ungeeignet ist.
9. Eine active Substanz im Gemisch zweier geeigneter Lösungsmittel giebt meist beide Phosphorescenzen; aber bei gewissen Mischungsverhältnissen kann die eine schnell abnehmen.
10. Bei gleichen Mengen beider Lösungsmittel können beide Phosphorescenzen gleich hell sein, oder es kann eine überwiegen.
11. Bei einem Gemisch von zwei sehr verschieden starken activen Substanzen mit einem Lösungsmittel können beide oder nur eine Phosphorescenz vorhanden sein.
12. Manche Phosphorescenzen werden erst sichtbar bei Erhitzen des Rohres oder nach Aufhören des Stromes oder durch Aenderung der Stromstärke, weil ihre Intensität mit der Temperatur und Stromstärke variirt.

458. Inzwischen hat sich auch Crookes[1]) mit der Thonerde beschäftigt; er sieht im Spectrum 6942, 6937 sehr stark und scharf, 6707 unscharf, 6598 unscharf, continuirliches Spectrum von 6514 bis zum Grün. Spinell gab ein anderes Spectrum mit mehreren Bändern, die beschrieben werden. Er kann nicht finden, dass *Cr* die Hauptlinie der Thonerde erzeuge. Allerdings hat auch er Thonerde dargestellt, welche die Linien nicht zeigt, glaubt aber, dass entweder verschiedene moleculare Structur vorliege, oder dass ein anderer Stoff, als *Cr*, den Unterschied bedinge.

In einer weiteren Abhandlung beschreibt Crookes[2]) die Phosphorescenzen zahlreicher Körper und fester Lösungen, wozu er ein besonderes Phosphoroscop construirt, welches länger oder kürzer andauernde Phosphorescenzen zu trennen gestattet. Besprochen werden: Thonerde, *Ca*-sulfat, *Pb*-sulfat, die Oxyde von *Be, Mg, Sr, La* und anderen seltenen Erden, die Lösungen in *Ca* von *Sb*, *As, Ba, Bi, Cd, Cr, Ni, K, Na, Sn, Zn* und seltenen Erden.

---

1) W. Crookes, On the crimson line of phosphorescent alumina. Proc. Roy. Soc. **42.** p. 25—31 (1887).

2) W. Crookes, On radiant matter spectroscopy: Examination of the residual glow. Proc. Roy. Soc. **42.** p. 111—131 (1887); Nat. **35.** p. 425—428, 447—451 (1887).

Auch Lecoq[1]) untersucht Spinell, hebt hervor[2]), dass die activen Substanzen die Phosphorescenzen nicht etwa nur verstärken, sondern hervorbringen, beschäftigt sich in mehreren Abhandlungen[3]) mit den seltenen Erden, und wendet sich dann zur Untersuchung der Frage, welches Oxyd von *Cr* und *Mn* die Phosphorescenz bedinge[4]). Er kommt zum Schluss, dass es sich um Cr_2O_3 handle. In weiteren Abhandlungen[5]) werden *Cu* und *Fe* als active Körper besprochen; dann wendet sich auch Lecoq zu seltenen Erden. Für diese haben die neueren Untersuchungen ergeben, dass überall Beimengung kleiner Mengen einiger weniger Erden die discontinuirlichen Phosphorescenzspectra bedinge, und man wird darin eine Bestätigung der Anschauungen Lecoq's auch für die Wirkung von *Mn*, *Bi*, *Cr* sehen müssen.

Brooks[6]) untersucht Salze von *Li* und die lithiumhaltigen Mineralien: Spodumen, Lepidolit, Petalit; soweit Spectra auftreten, sind sie continuirlich. Andere Schlüsse werden bald darauf als falsch widerrufen[7]).

In diese Zeit fallen die Untersuchungen von Lenard, welche die Möglichkeit zeigen, die Kathodenstrahlen auch aus dem Vacuum in den lufterfüllten Raum heraustreten zu lassen. Auch hier erzeugen sie Phosphorescenz, die das Hauptmittel ergiebt, ihre Ausbreitung zu untersuchen.

459. Eine besondere Art der Erregung wenden Ebert und Wiedemann[8]) an: sie erzeugen electrische Schwingungen zwischen Condensatorplatten mit Hülfe eines Lecher'schen Drahtsystems, bringen zwischen die Condensatorplatten, oder auch in Berührung mit ihnen, electrodenlose Röhren, in welche phosphorescenzfähige Substanzen eingeschlossen sind. Es zeigt sich, dass man bei dieser Anordnung schon bei relativ hohen Drucken, 0.2 bis 2 mm, Kathodenstrahlen und Phosphorescenz erhält. Die Autoren untersuchen folgende Substanzen und sehen die in Klammer beigefügte Farbe: Balmain'sche Leuchtfarbe (intensiv blau); gebrannte Magnesia (hellroth): Chininsulfat (blass blau); Uranglas (grün); Didymglas (bläulich); Magnesium-Platincyanür (intensiv blau); Heptadecyltolylketon (bläulich); Rubin (feuerroth); Harmalin (schwach

1) Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence du spinelle. C. R. **105**. p. 261—262 (1887).

2) Lecoq de Boisbaudran, Sur les matières fluorescentes. Bull. soc. chim. de Paris **47**. p. 55 (1887).

3) Lecoq de Boisbaudran, Nouvelles fluorescences à raies spectrales bien définies. C. R. **105**. p. 258—261, 301—304, 343—348, 784—788 (1887).

4) Lecoq de Boisbaudran, A quels degrés d'oxydation se trouvent le chrome et le manganèse dans leurs composés fluorescents? C. R. **105**. p. 1228—1233 (1887); C. R. **106**. p. 452—455, 1781—1784 (1888); C. R. **107**. p. 311—314, 468—471, 490—494 (1888).

5) Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence de la chaux cuprifère. C. R. **106**. p. 1386—1387 (1888); Fluorescence de la chaux ferrifère. C. R. **106**. p. 1708—1710 (1888).

6) E. E. Brooks, On the phosphorescence of lithium compounds in vacuo, and the spectra of coated terminals. Chem. News **62**. p. 239 (1890).

7) E. E. Brooks, On terminal spectra in vacuo. Chem. News **64**. p. 30—31 (1891).

8) H. Ebert und E. Wiedemann, Leuchterscheinungen in electrodenlosen gasverdünnten Räumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electrischer Felder. Wiedem. Ann. **50**. p. 221—254 (1893); siehe p. 252—254.

erdigroth); Aesculin (intensiv blau); Weisse Kreide (dunkelroth); Reten (blau); Anthracen (grün); Leuchtfarbe „Grünblau" (grünlichweiss).

An diese Arbeit schliessen sich einige Untersuchungen von Wiedemann und Schmidt. In der ersten[1]) werden „feste Lösungen" hergestellt, indem als Lösungsmittel die Sulfate von *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Mg*, *Zn*, *K*, *Na*, die Carbonate von *Ca* und *Sr*, das Fluorid von *Ca* usw. benutzt werden, als active Körper die von Lecoq untersuchten: *Cd*, *Mn*, *Cu* usw. Im Allgemeinen behandeln die Autoren hier mehr die Thermophosphorescenz, die nach Behandlung der Substanzen mit Kathodenstrahlen auftritt. In der zweiten Abhandlung[2]) wird die Kathodoluminiscenz organischer Flüssigkeiten und fester Körper untersucht, und eine lange Liste solcher gegeben. Wie weit es sich hier um wirkliche Phosphorescenz handelt, ist freilich nicht immer sicher, doch geben Wiedemann und Schmidt wenigstens bei einer grossen Anzahl der festen Körper an, dass sie nachleuchten. Als leuchtend werden genannt: flüssig: Reten, Phenanthren, Anilin, Diphenylamin; fest: Salicylsäure, Benzoesäure, Toluidin, Diphenylamin, Benzophenon, Hydrochinon, Phenol, Naphtalin, β-Naphtol, Anthracen, Phenanthren, Reten, Chrysen, Paraffin, Aesculin, Hippursäure, Pyrogallussäure, Pentadecylphenylketon, Pentadecyltolylketon, Heptatolylketon, Anthrachinon, Chininsalze.

Sehr umfangreiches Material giebt eine dritte Abhandlung[3]), in der Luminescenz unter Kathodenstrahlen und Nachleuchten, also Phosphorescenz, besprochen wird. Ob in den Fällen, wo die Autoren kein Nachleuchten gesehen haben, dasselbe nur zu kurze Zeit andauert, oder ob es sich um Fluorescenz handelt, ist leider nicht festzustellen. Ebenso scheint es mir nicht ganz sicher, ob die untersuchten Substanzen alle ganz rein gewesen sind, da die Angaben manchmal von anderweitigen differiren. Von den Resultaten führe ich Folgendes an: Die Haloidsalze der Alcalien leuchten sämmtlich, Nachleuchten ist nur bei den Verbindungen von *Na* mit *Cl*, *Br*, *J* und bei *KCl* gesehen. Es leuchten:

von *Li*: das Sulfat,
von *K*: das Sulfat,
von *Cu*: das Jodür,
von *Mg*: das Fluorid,
von *Ca*: das Fluorid, Sulfat,
von *Sr*: das Sulfat,
von *Ba*: das Superoxyd, Sulfat,
von *Cd*: das Jodid, Sulfat, Bromid, Oxyd, Nitrat, Carbonat,
von *Zn*: das Sulfid, Oxyd, Sulfat,

---

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz. Wiedem. Ann. **54**. p. 604—625 (1895).

2) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand. Wiedem. Ann. **56**. p. 18—26 (1895).

3) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).

von *Pb*: das Chlorid, Sulfat, Oxyd,
von *Hg*: das Bromid, Jodur, Chlorid, Bromür, Sulfat,
ferner die Oxyde von *Bi*, *Zn*, *Sn*; einige Uransalze.

Die Abhandlung bespricht dann feste Lösungen; es wird dabei der Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe, der Einfluss der Calcination, der Einfluss der Menge der activen Substanz untersucht. Ueber ersteren Einfluss sind allgemeine Angaben nicht zu machen; als Beispiel sei angeführt: *Mn*-Sulfat in *Ca*-Sulfat leuchtet grün, in *Sr*-Sulfat röthlich, in *Ba*-Sulfat dunkelblau, in *Mg*-Sulfat dunkelroth, in *Cd*-Sulfat gelb, usw. (Nähere spectrale Angaben sollen in einem anderen Abschnitt folgen.) Je höher die Calcinationstemperatur war, desto länger dauert die Phosphorescenz. Uebrigens hängt auch die Farbe in vielen Fällen von dieser Temperatur ab. Was den Gehalt an activer Substanz betrifft, so genüge ein Beispiel: 2 Theile *Mn*-Sulfat auf 100000 Theile *Ca*-Sulfat geben schwache Phosphorescenz; 20 Theile *Mn* geben schon gutes, 50 Theile intensives Licht, das nun unverändert bleibt bis zu 4000 Theilen *Mn*. Mit noch mehr *Mn*-Sulfat erhält man keine homogenen Lösungen. Die Phosphorescenzhelligkeit fester Lösungen soll daher in sehr geringem Grade von der Concentration abhängen (was sich später als unrichtig herausgestellt hat).

Nachdem dann die Autoren den Einfluss der Temperatur während der Erregung und Ausstrahlung untersucht haben, wobei sich findet, dass mit steigender Temperatur die Phosphorescenz verschwindet, werden Gemische mehrerer Körper untersucht. Endlich werden einige Angaben über das Spectrum, namentlich der Phosphore mit *Mn* gemacht; es erweist sich immer continuirlich, wobei je nach der Farbe des Lichtes verschiedene Regionen maximale Helligkeit haben.

Die Abhandlung enthält noch zahllose andere Angaben, welche nicht in diesen Abschnitt gehören.

460. Im Zusammenhang mit den eben besprochenen Untersuchungen steht eine Dissertation von Arnold[1]), von welcher mir nur der Auszug in den Annalen der Physik zugänglich ist. Der Verf. untersucht zuerst Sulfide: nur bei denen der alcalischen Erden und des *Mg* konnte Phosphorescenz nachgewiesen werden, die bei manchen, z. B. dem Zn-Sulfid, von langer Dauer ist. Bei Seleniden und Telluriden, ebenso bei Cyaniden ist Kathodophosphorescenz nicht nachweisbar. — Die Wolframate der Alcalien und Erdalcalien zeigen Luminescenz, aber nur letztere Phosphorescenz. *Ca*-Wolframat mit *Cu*-Wolframat leuchtet prachtvoll blau; mit zunehmendem *Cu*-Gehalt nimmt aber die Phosphorescenz ab. Daher ist diese natürlich vorkommende feste Lösung, der Scheelit, je nach dem Kupfergehalt verschieden gut phosphorescirend. — Dann werden die Sulfate von *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Mg*, *Li*, *Cd*, rein und mit Zusätzen, besprochen; Silbersalze vernichten in allen Fällen die Phosphorescenz.

---

1) W. Arnold, Ueber Luminescenz. Dissert. Erlangen 1896. Wiedem. Ann. 61. p. 313—329 (1897).

Thonerde rein phosphorescirt nicht, wohl nach Zusätzen von *Cr, Cu, Mn, Wo.* Die anorganischen Uransalze leuchten sehr gut, am besten das Uranylfluorammonium. Die Phosphorescenz des *Bi*-Oxydes wird durch alle Zusätze vernichtet. Salze von *Fe, Ni, Co* vernichten als Zusätze meist die Phosphorescenz, aber nicht immer.

Arnold nennt dann noch einige organische Substanzen, welche luminesciren, ohne anzugeben, ob es sich um Phosphorescenz handelt.

Auch Schuhknecht[1]) untersucht die Luminescenz vieler Körper durch Kathodenstrahlen, ohne indessen zu sagen, ob es sich um Fluorescenz oder Phosphorescenz handelt. Seine Arbeit giebt eine lange Tabelle über die Farbe und das Spectrum des Lichtes. Es handelt sich wohl zweifellos um Phosphorescenz.

Goldstein[2]) lässt Salze zahlreicher Metalle durch ein Bündel Kathodenstrahlen hindurchlaufen. Ist Phosphorescenz vorhanden, so sieht man Licht nicht nur im Strahlenbündel, sondern auch, wenn die Salze dies passirt haben; man erhält einen leuchtenden Schweif, oft von anderer Farbe, als im Kathodenstrahlenbündel selbst, wo das Licht immer blau oder violett sein soll. Die Salze gehören zu: *Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Al, Zr, Mg, Be, Zn, Cd,* sind Sulfate, Phosphate, Carbonate, Borate, Silicate, Chloride, Bromide, Fluoride, Oxyde, Hydroxyde. — Alle diese Körper sollen nur in Folge von Verunreinigungen phosphoresciren, als feste Lösungen; die Verunreinigungen sind: *Cu, Cr, Mn, Ur, Ni, Co, Pb, Ce, La, Y, Pr, Nd.*

Später untersucht Goldstein[3]) die Kathodophosphorescenz einer grossen Anzahl organischer Substanzen. Sie werden dabei in flüssiger Luft gekühlt, da sonst die Dampfspannung zu hoch ist, um ein genügendes Vacuum erreichen zu lassen. Es zeigt sich, dass sehr viele Körper intensiv leuchten, namentlich solche, die Ringstructur besitzen, noch besser die, welche zwei oder mehr Ringe enthalten. Die Spectra sind zum Theil continuirlich, zum Theil ausgezeichnet discontinuirlich, aus ziemlich regelmässig gelagerten Banden bestehend. Isomere Körper zeigen ähnliche Spectra.

461. Schliesslich sei noch eine wenig untersuchte Erscheinung erwähnt, welche man als Ermüdung bezeichnet hat. Schon Crookes bemerkte, dass, wenn man einen Theil der Glaswand, auf welche Kathodenstrahlen fallen, durch eine Metallplatte vor den Strahlen schützt, dann die Platte beseitigt, nun die geschützte Stelle heller phosphorescirt, als die andern Glastheile; diese sind ermüdet. Schmauss[4]) meint, es könne sich dabei entweder um eine

---

1) P. Schuhknecht, Untersuchungen über ultraviolette Fluorescenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Dissert. Leipzig 1905. Leipzig bei E. Porzig. 38 pp.

2) E. Goldstein, Ueber die Phosphorescenz anorganischer chemischer Präparate. Berl. Ber. 1900. p. 818—828.

3) E. Goldstein, Ueber discontinuirliche Leuchtspectra fester organischer Körper. Ber. physik. Ges. **6**. p. 156—170 (1904). — Ueber die Emissionsspectra aromatischer Verbindungen. Ber. physik. Ges. **6**. p. 185—190 (1904).

4) A. Schmauss, Ueber die Phosphorescenz unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen und von ultraviolettem Lichte. Physik. Zs. **3**. p. 85—87 (1901).

Erwärmung des phosphorescirenden Körpers durch die Kathodenstrahlen handeln, womit eine Abnahme der Phosphorescenz verbunden ist, oder um chemische Aenderungen. Ersteres sei wahrscheinlich bei Balmain'scher Leuchtfarbe, Kreide, u. s. w. der Fall, Letzteres bei Glas, da bei ersteren Körpern die Ermüdung von selbst verschwindet, bei Glas aber durch Erhitzung der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt werden kann. Da bei Glas auch eine Färbung auftritt, ist hier sicher chemische Wirkung vorhanden. Vergleiche Abschnitt VII.

462. Die Kathodenstrahlen, bewegte Electronen, wirken durch ihre Energie beim Aufstossen auf die phosphorescenzfähigen Körper. Es ist daher verständlich, dass die Intensität des Leuchtens von der Geschwindigkeit der Electronen, d. h. dem Potentialgefälle, welches sie in Bewegung setzt, und von der Zahl der Electronen, welche die Einheit des Querschnitts in der Zeiteinheit treffen, abhängen wird. Man sollte also erwarten, dass die Helligkeit proportional $\frac{1}{2} Q v^2$ sei, wenn unter Q die Strahlendichte, unter v die Geschwindigkeit der Electronen verstanden wird. Bei Untersuchungen über Kathodenstrahlen kommt aber Lenard[1]) zum Schluss, die Helligkeit des Phosphorescenzlichtes lasse sich durch die Gleichung darstellen:

$$H = \frac{1}{C} Q (v - v_0),$$

wo C eine Constante, Q die Strahlendichte, v die Potentialdifferenz, oder wie man zu sagen pflegt, die Geschwindigkeit der Strahlen darstellt. v_0 ist eine zweite Constante, welche Lenard die Schwellengeschwindigkeit nennt. Man sieht, dass für $v = v_0$ die Intensität $H = O$ wird, für jede beliebige Dichte; v_0 würde also die kleinste Geschwindigkeit darstellen, bei der Phosphorescenz auftritt.

In der folgenden Tabelle sind einige von Lenard gefundene Zahlen angegeben; die erste Columne giebt die Zusammensetzung des Phosphors an:

Phosphor	C	v_0
$CaS, Bi, Na_2S_2O_3$	500	300 Volt
$CaS, Mn, Na_2S_2O_3$	572	1000 „
CaS, Cu, Na_2, SO_4	388	1170 „
CaS, Cu	1092	1900 „
SrS, Bi, Na_2, SO_4	1100	2500 „
ZnS	366	1700 „
Uranglas	8200	5800 „
Thüringer Glas	—	ca. 6000 „
Pentadecylparatolylketon	—	ca. 4000 „

1) Ph. Lenard, Ueber die Beobachtung langsamer Kathodenstrahlen mit Hülfe der Phosphorescenz und über Secundärentstehung von Kathodenstrahlen. Drude's Ann. 12. p. 449—490 (1903). Siehe p. 462 ff.

Die Resultate scheinen wenig wahrscheinlich. Lenard selbst findet schon, dass auch bei viel niedrigeren Potentialdifferenzen Phosphorescenz auftritt; aber sie erscheint nicht momentan, wie über der Schwellen-Geschwindigkeit, sondern wächst ganz langsam bis zu einem Maximum, welches weit unter dem sonst erreichten Werthe bleibt.

Wehnelt[1]) findet denn auch das Lenard'sche Resultat unrichtig. Nachdem er gezeigt hatte, dass von glühenden Kathoden Strahlen ausgehen, die schon bei sehr niedrigen Potentialen die Phosphorescenz des Glases erregen, stellt er einige Messungen an. Dabei findet er den Beginn der Phosphorescenz für:

Thüringer Glas . .	etwa	260	Volt
$Ca\ S, Bi, Na_2S_2O_3$	„	300	„
$Zn\ S$	„	145	„
Uranglas	„	670	„

Dabei ist keine Verzögerung für das Auftreten der Phosphorescenz zu bemerken.

Wehnelt sieht wohl mit Recht den Grund für das Resultat Lenard's darin, dass dieser mit ausserordentlich geringer Strahldichte gearbeitet habe, etwa das 10^{-7}-fache der seinigen. — Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse wäre eine dankbare Aufgabe.

Uebrigens findet Lenard, dass die electrische Energie zum Theil sehr vollständig in Lichtenergie umgewandelt wird.

Eine interessante Beobachtung macht Matout[2]): er schliesst in ein Rohr Willemit und das Doppelsulfat von K und Ur ein; bei mässiger Erwärmung leuchtet das Uransalz sehr hell, der Willemit schwach. Je höher das Vacuum steigt, desto schwächer erregt wird das Uransalz, während der Willemit schliesslich so hell leuchtet, dass man in zwei Meter Abstand lesen kann. Worauf diese Erscheinung beruht, ist unbekannt. Unter den β-Strahlen des Radiums, die mindestens ebenso schnelle Kathodenstrahlen sind, wie die im höchsten Vacuum auftretenden, leuchtet das Uransalz sehr stark. Man kann vielleicht an eine andere Wirkung des Vacuums denken, etwa dass das Salz hier entwässert wird, und so eine Constitutionsänderung eintritt, welche durch die Kathodenstrahlen allein nicht bewirkt wird.

6. Erregung der Phosphorescenz durch Röntgenstrahlen.

463. Die Röntgenstrahlen sind durch ihre Fähigkeit, Fluorescenz und Phosphorescenz zu erregen, entdeckt worden. Mit dieser Wirkung haben sich zuerst Winkelmann und Straubel[3]) eingehender beschäftigt; sie

1) A. Wehnelt, Ueber Kathodenstrahlen an glühenden Kathoden. Ber. physik. Ges. 5. p. 255—258 (1903).

2) L. Matout, La phosphorescence cathodique. Le Radium 4. p. 20—27 (1907).

3) A. Winkelmann und R. Straubel, Ueber einige Eigenschaften der Röntgen'schen X-Strahlen. Wiedem. Ann. 59. p. 324—345 (1896).

finden, dass Flussspath sehr stark erregt werde, ebenso einzelne Zirkone, während Cölestin, Schwerspath, Baryt, Strontianit viel schlechter sind. Die Stärke des Lichtes hängt auch von der Art der Röntgenstrahlen ab.

Dann zieht auch Arnold[1]) diese Strahlen in den Kreis seiner Beobachtung; er giebt an, dass sehr viele Körper, die unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen luminesciren, — es handelt sich sowohl um Fluorescenz als Phosphorescenz — dies unter Röntgenstrahlen nicht thun. Erregbar erwies sich neben Scheelit (Calciumwolframat) auch das entsprechende künstliche Product nach Calcination, und Wolframate von *Cu* und *Mn*, ferner *Ba*-, *K*-, *Mg*-Platincyanür, Uranylfluorammonium. Dagegen sind viele Leuchtpulver unwirksam.

Precht[2]) nennt als wirksam noch das *Ca*-Platincyanür, Urannitrat, Schwefelstrontium mit *Cu*, Schwefelcalcium mit *Bi*. Pentadecylparatolylketon, welches unter Kathodenstrahlen hervorragend leuchtet, ist für Röntgenstrahlen unbrauchbar. Precht bemerkt bei Flussspathen, dass die Intensität des Lichtes mit andauernder Bestrahlung wächst, aber sehr verschieden schnell je nach dem benutzten Krystall; die, welche am langsamsten das Maximum erreichen, klingen auch am langsamsten ab.

Burbank[3]) untersucht Mineralien, und findet über 30, die unter dem Einfluss der Röntgenstrahlen leuchten. Dazu gehören namentlich solche, welche *Ca* enthalten; hervorragend ist Calcit. Flussspath leuchtet weissblau und zeigt starkes Nachleuchten. Werden die Körper heiss den Strahlen ausgesetzt, so ist das Leuchten meist viel schwächer oder gar nicht vorhanden; bei Calcit aber ist die Phosphorescenz dann stärker, die Farbe ist mehr weiss, während sie sonst rothgelb ist.

Trowbridge und Burbank[4]) beobachten, dass ausgeglühte und damit der Thermophosphorescenzfähigkeit beraubte Flussspathe auch durch Röntgenstrahlen diese Fähigkeit wieder erhalten. — Becquerel[5]) erwähnt, dass Diamanten durch Röntgenstrahlen nicht leuchtend werden. — Strutt[6]) nennt noch als luminescirend: Apophyllit, Calcit, Feldspath. Calciumwolframat leuchte krystallisirt, nicht amorph; durch langes Kochen werde aber auch letzteres luminescirend.

Nichols und Merritt[7]) untersuchen Zinkblende; das Spectrum ihres

---

1) W. Arnold, Ueber Luminescenz. Wiedem. Ann. **61**. p. 313—329 (1897).

2) J. Precht, Untersuchungen über Kathoden- und Röntgenstrahlen. Wiedem. Ann. **61**. p. 330—362 (1897).

3) J. E. Burbank, X-rays and mineral phosphorescence. Amer. J. (4) **5**. p. 53—54 (1898).

4) J. Trowbridge and J. E. Burbank, Phosphorescence produced by electrification. Amer. J. (4) **5**. p. 55—56 (1898); Phil. Mag. (5) **45**. p. 100—102 (1898).

5) H. Becquerel, Recherches sur les phénomènes de phosphorescence produits par le rayonnement du radium. C. R. **129**. p. 912—917 (1899).

6) R. J. Strutt, Fluorescence of crystals under the Röntgen rays. Phil. Mag. (6) **6**. p. 250—251 (1903).

7) E. L. Nichols and E. Merritt, The luminescence of Sidot Blende. Phys. Rev. **20**. p. 120—122 (1905); **21**. p. 247—259 (1905).

Phosphorescenzlichtes ist etwas verschieden, je nachdem es durch Licht, Funken, Röntgenstrahlen erregt worden ist.

Kunz und Baskerville[1]) untersuchen zahlreiche Mineralien; als besonders kräftig phosphorescirend werden Willemit und Kunzit genannt. Endlich ist eine Arbeit von Schuhknecht[2]) zu nennen; er giebt indessen nirgends an, ob es sich um Fluorescenz oder Phosphorescenz handelt; als besonders stark luminescirend nennt er: Flussspath, Cadmiumjodid, Kaliumoxyd, die bekannten Platindoppelsalze, Urankaliumnitrat, Uranammoniumoxyd.

7. Erregung der Phosphorescenz durch Kanalstrahlen.

464. Ueber die Wirkung der Kanalstrahlen sind nur wenige Beobachtungen vorhanden. Wien[3]) sieht Phosphorescenz an einigen Metalloxyden, wenn dieselben durch Glühen erhalten sind, nicht auf nassem Wege. Gleichzeitig wird Sauerstoff frei. Wien meint, dass nicht die gewöhnlichen Metalloxyde phosphoresciren, sondern vielleicht höhere Oxyde, die sich bei der Verbrennung bilden, und unter den Kanalstrahlen in gewöhnliche Oxyde umgewandelt werden.

Dann beschäftigt sich Schmidt[4]) mit diesen Strahlen. Er findet, dass Natrium- und Kaliumsalze phosphoresciren, ebenso eine Anzahl von festen Lösungen, *Mg*-, *Zn*-, *Na*-, *Ca*-Sulfat mit *Mn*, *Ca*-Carbonat mit *Mn*, *Cd*-Sulfat. Alle Körper werden schnell zersetzt, die Phosphorescenzfarbe ändert sich dabei. Es scheint, als ob Anfangs das Spectrum des Phosphorescenzlichtes identisch sei mit dem durch Kathodenstrahlen erzeugten, allmählich aber sich über immer grössere Theile des Spectrums erstrecke, das Licht also weisslicher werde. Schmidt will die Körper als feste Lösungen betrachten, da er annimmt, dass im Wesentlichen überhaupt nur feste Lösungen phosphoresciren.

Gegen diese Erklärung wendet sich Tafel[5]). Er untersucht genauer *Zn*-Oxyd; es phosphorescirt prachtvoll grün; allmählich verblasst das Licht, und das Pulver färbt sich braun. Eine chemische Aenderung lässt sich dabei nicht nachweisen. Durch Erhitzung kann man das Pulver wieder entfärben, dann phosphorescirt es von neuem, wenn auch schwächer. Durch starken Druck färbt sich Zinkoxyd ebenfalls braun und phosphorescirt dann nicht. Daher nimmt Tafel an, die Kanalstrahlen wirkten durch ihren Stoss oder

1) G. F. Kunz and Ch. Baskerville, The action of radium, Röntgen rays, and ultraviolet light on minerals. Chem. News **89**. p. 1—6 (1904).

2) P. Schuhknecht, Untersuchungen über ultraviolette Fluorescenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Dissert. Leipzig 1905, bei Porzig 38 pp.

3) W. Wien, Ueber Fluorescenzerregung der Kanalstrahlen. Physik. Zs. **3**. p. 440—441 (1901).

4) G. C. Schmidt, Ueber die chemischen Wirkungen der Kanalstrahlen. Drude's Ann. **9**. p. 703—711 (1902).

5) J. Tafel, Ueber die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd. Drude's Ann. **11**. p. 613—618 (1903).

Druck, es würde somit eine Art Tribophosphorescenz vorliegen. Mit den Versuchen sei Schmidt's Hypothese unvereinbar.

Darauf nimmt Schmidt[1]) neue Versuche auf, und zeigt für die Oxyde von *Al* und *Zn*, dass sie absolut rein gar nicht phosphoresciren; er vermuthet bei Wien's Thonerde Verunreinigung durch *Cu*, beim *Zn* durch *Cd*. Darauf antwortet wieder Tafel[2]), ohne Neues zu bringen. Mir scheint, dass Schmidt sachlich vollkommen Recht hat; allein eine Aufklärung über die Phosphorescenz und die Färbung ist durch den Namen „feste Lösung" natürlich ebensowenig gegeben, wie durch Tafel's Annahme einer Stosswirkung.

Trenkle[3]) erwähnt, dass Sphalerit, eine Modification der Zinkblende, unter Kanalstrahlen schönes gelbes Licht aussende mit sehr schnellem Abklingen.

8. Erregung durch radioactive Substanzen.

465. Da die radioactiven Substanzen dieselben Strahlen aussenden, die schon unter 5., 6. und 7. besprochen sind, nämlich Strahlen vom Character der Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen und Kanalstrahlen, so hätte ich die Erregung durch radioactive Substanzen in den vorigen Abschnitten mit erörtern können, wenn nicht einige besondere Erscheinungen, namentlich das Selbstleuchten, aufträte.

Nachdem zuerst das Ehepaar Curie beobachtet hatte, dass Schirme von Baryumplatincyanür durch Annäherung von *Ra* leuchtend werden, untersuchte Becquerel[4]) die Phosphorescenzerregung näher. Diejenigen Körper, welche unter sichtbaren Strahlen luminesciren, wie Rubin und Kalkspath, werden durch *Ra* nicht erregt, dagegen im Allgemeinen die, welche durch ultroviolettes Licht oder Röntgenstrahlen erregt werden. Aber es sind doch wesentliche Unterschiede vorhanden; Diamant wird z. B. durch Radium erregt, nicht durch Röntgenstrahlen. Flussspath durch *Ra* erregt leuchtet 24 Stunden, während Sonnenlicht nur sehr kurze Phosphorescenz erzeugt, Bogen und Funken solche von einigen Stunden. Wenn Flussspath zu hoch erhitzt worden ist, so dass er seine Thermophosphorescenzfähigkeit verloren hat, kann man sie ihm auch durch *Ra*-Strahlen wieder geben. Dieselbe Angabe macht Trenkle[5]) für Marmor und Apatit.

Giesel[6]) giebt an, dass von den Salzen des radioactiven Baryts (unreines

---

1) G. C. Schmidt, Drude's Ann. **13**. p. 622—633 (1904).

2) J. Tafel, Drude's Ann. **14**. p. 206—207 (1904).

3) W. Trenkle, Ueber Luminescenzerscheinungen. Ber. Naturw. Ver. Regensburg 1903—1904.

4) H. Becquerel, Recherches sur les phénomènes de phosphorescence produits par le rayonnement du radium. C. R. **129**. p. 912—917 (1899).

5) W. Trenkle, Ueber Luminescenzerscheinungen. Ber. naturw. Ver. Regensb. 1903—1904.

6) F. Giesel, Einiges über das Verhalten des radioactiven Baryts und über Polonium. Wiedem. Ann. **69**. p. 91—94 (1899).

Ra) das Chlorid und namentlich das Bromid im Dunkeln stark phosphorescire in bläulich-grünem Licht. Bei Wasseranziehung wird das Licht schwächer, nach Erhitzen (Trocknen) wieder stärker. Stellt man aus solchem radiumhaltigen Baryum Platinbaryumcyanür her, so leuchtet auch dies eine Zeit lang, färbt sich dann von Grün in Gelb, schliesslich braun, und leuchtet dann nur wenig. Markwald[1]) hatte bemerkt, dass Polonium die Phosphorescenz von Diamanten erregt. Rosenheim[2]) bestätigt das für alle Diamanten. Die so erregten Strahlen schwärzen die photographische Platte, gehen durch Papier u. s. w., während das Phosphorescenzlicht der brasilianischen Diamanten nach Erregung durch Sonne oder Magnesiumlicht nicht auf die photographische Platte wirke.

Die ausführlichste Besprechung der Radiumwirkung liefert Curie[3]). Sehr viele Körper werden angeregt, so die alcalischen und erdalcalischen Erden, Uran- und Kalium-Sulfat; viele organische Körper, wie Baumwolle, Papier, Chinin-Sulfat, menschliche Haut; Glas, Quarz, Diamant u. s. w. Am empfindlichsten sind für die β-Strahlen: Baryumplatincyanür und Willemit (Zinksilicat), für die α-Strahlen: Sidot'sche Blende. Die phosphorescirenden Substanzen werden vielfach gefärbt oder verfärbt. Die Radiumsalze sind selbstleuchtend, am besten die Anhydride des Chlorid und Bromid. Die Salze werden also wohl durch ihre eigenen Strahlen angeregt.

466. Dass diese letztere Annahme nicht richtig ist, dass nicht das Salz phosphorescirt, sondern das umgebende Gas, haben zuerst Sir William und Lady Huggins[4]) gezeigt; die Versuche sind später von Himstedt und Meyer, Walter und Anderen wiederholt, von Walter[5]) auch auf Radiotellur ausgedehnt worden. Das Leuchten der Gase unterscheidet sich wohl principiell nicht von dem in Geissler'schen Röhren, ich gehe daher auf diese Erscheinungen nicht näher ein.

Becquerel[6]) theilt mit, dass auch *U*-Salze selbstleuchtend sind, am besten das Doppelsulfat von Uranyl und Kalium. Nach der Annahme, dass *Ra* sich aus *Ur* bildet, erklärt sich das Leuchten als Anregung durch *Ra*-

---

1) W. Marckwald, Chem. Ztg. **26**. p 895 (1902).*

2) O. Rosenheim, Some observations on the fluorescence and phosphorescence of diamonds, and their influence on the photographic plate. Chem. News **86**. p. 247 (1902).

3) P. Curie, Ann. chim. et phys. (7) **1**. p. 409—449 (1903); Physik. Zs. **5**. p. 281—288, 313—318, 345—348 (1904).

4) Sir William Huggins, On the spectrum of the spontaneous luminous radiation of Radium at ordinary temperatures. Proc. Roy. Soc. **72**. p. 196—199 (1903); Astrophys. J. **18**. p. 151—155 (1903); Sir W. and Lady Huggins, Further observations on the spectrum of the spontaneous luminous radiation of Radium at ordinary temperatures. Proc. Roy. Soc. **72**. p. 409—413 (1903); Astrophys. J. **18**. p. 390—395 (1903).

5) B. Walter, Das Spectrum des von den Strahlen des Radiotellurs erzeugten Stickstofflichtes. Drude's Ann. **20**. p. 327—332 (1906); vergl. ibid. **19**. p. 1030—1031 (1906).

6) H. Becquerel, Sur la lumière émise spontanément par certains sels d'uranium. C. R. **138**. p. 184—187 (1904).

Strahlen. Allein in diesem Fall erhält man nicht ein Gasspectrum, sondern die üblichen Bänder, die im Phosphorescenzlicht dieses Salzes auftreten.

Dass auch das eine Zerfallsproduct des Radiums, die gasförmige Emanation, selbstleuchtend ist, erwähne ich nur nebenbei. Die Phosphorescenzerregung durch Emanation untersuchen Baskerville und Lockhart[1]); am günstigsten finden sie: Wollastonit, doch nicht alle Exemplare; der Diamant, den sie Tiffanyite nennen; Spodumen aus Pola, Greenockit.

Greinacher[2]) findet, dass Radiotellur Glas, Glimmer und Quarz zur Phosphorescenz anregt. Interessante Versuche macht auch Beilby[3]); sie sollen an anderer Stelle ausführlicher besprochen werden[4]).

Es seien hier noch zwei mir sehr zweifelhafte Angaben erwähnt: Griffiths[5]) stellt Farbstoffe aus den Blüthen von Geranium, Verbena und Helianthus her, und glaubt zu finden, dass, wenn man eine Selenzelle in die Nähe dieser Farbstoffe bringe, der Widerstand abnehme. Er schliesst daraus, dass sie besondere Strahlen aussenden, radioactiv seien. Er erwähnt dabei, T. A. Edison habe gezeigt, dass die Farbstoffe Chlorophyll, Curcumin und Daturin Phosphorescenz erregen. Mir ist nichts Näheres über diese Versuche Edison's bekannt. Es ist bei diesen Angaben zu bedenken, dass sie in die Zeit der N-Strahlen fallen.

DRITTER ABSCHNITT.

Apparate.

467. Die älteren Forscher haben sich damit begnügt, die Körper, welche auf ihr Phosphorescenzvermögen untersucht werden sollten, dem Lichte auszusetzen und dann so schnell wie möglich vor die Augen des im Dunkeln sitzenden Beobachters zu bringen. Dabei geht natürlich die erste Zeit mit dem stärksten Leuchten verloren. Sie haben sich ferner, wenn sie überhaupt quantitative Angaben machen, darauf beschränkt, zu sagen, wie viele Secunden oder Minuten der Körper sichtbar blieb. Aenderungen in der Farbe des Phosphorescenzlichtes, seiner spectralen Zusammensetzung konnte man bei den meist sehr schnell verlaufenden Phänomenen auf diese Weise natürlich nicht genauer beobachten.

Allen diesen Uebelständen half das ebenso einfache, wie geistreiche Instrument ab, welches E. Becquerel einführte, das Phosphoroscop, welches

---

1) Ch. Baskerville and L. B. Lockhart, The action of radium emanations on minerals and gems. Americ. J. (4) **20**. p. 95—96 (1905). Siehe auch ibid. (4) **20**. p. 93—94.

2) H. Greinacher, Ueber die durch Radiotellur hervorgerufene Fluorescenz von Glas, Glimmer und Quarz. Physik. Zs. **7**. p. 225—228 (1906).

3) G. F. Beilby, Phosphorescence caused by the beta- and gamma-rays of radium. Proc. Roy. Soc. **74**. p. 506—518 (1905).

4) Siehe Abschnitt 7 dieses Kapitels.

5) A. B. Griffiths, Chem. News **88**. p. 249—250 (1903).

denn auch zum ersten Male erlaubte, eigentlich quantitative Versuche auszuführen.

Das erste Instrument derart, welches Becquerel[1]) beschreibt, ist noch recht primitiv und auch später kaum angewandt worden: man denke sich eine flache runde Metallschachtel, in deren Deckel sich nahe dem Rande zwei um 180° getrennte Oeffnungen befinden. Dicht unter dem Deckel ist an einer Achse eine kreisrunde Scheibe angebracht, welche ein Loch besitzt, und von aussen in schnelle Rotation versetzt werden kann. Auf den Boden der Schachtel wird der Körper gelegt, dessen Phosphorescenz untersucht werden soll; durch das erste Loch des Deckels kann ein Lichtstrahl schräg auf die Substanz fallen, wenn das Loch der Scheibe grade unter diesem Loch steht. Nach einer halben Umdrehung der Scheibe aber ist das zweite Loch des Deckels offen, durch welches der Beobachter auf den Körper sieht. Macht etwa die Scheibe 100 Umdrehungen in der Secunde, so wird der Körper 100 Mal in der Secunde belichtet werden, und jedesmal $\frac{1}{200}$ Secunde später dem Beobachter sichtbar sein. Diese getrennten Lichteindrücke setzen sich zu einem continuirlichen zusammen, so dass der Beobachter den Körper dauernd in dem Phosphorescenzlicht sieht, welches der Körper 0.005 Secunden nach der Insolation ausstrahlt. Man erkennt leicht, dass bei 200 Umdrehungen in der Secunde das Licht der Zeit 0.0025 Secunden nach der Insolation entspricht, u. s. w.

Dieser Apparat war für undurchsichtige Körper bestimmt, während für durchsichtige ein anderer construirt wird: eine runde flache Schachtel besitzt als Boden und Deckel je zwei Platten in kleinem Abstande; alle vier Platten besitzen eine sectorförmige Oeffnung an entsprechender Stelle, so dass man durch die Schachtel hindurchsehen könnte, wenn sich nicht zwischen den beiden Platten des Bodens und denen des Deckels je eine Metallscheibe befände, die an einer gemeinsamen drehbaren Achse befestigt sind. Auch diese Scheiben besitzen entsprechende Ausschnitte, welche aber gegen einander versetzt sind. Während der Rotation der Scheiben wird daher das Innere des Kastens abwechselnd durch den Boden und durch den Deckel nach dem äusseren Raum frei gelegt. Stellt man die Schachtel mit der Achse horizontal, leitet auf die Oeffnung im Boden einen Sonnenstrahl, stellt hinter die Oeffnung, in die Schachtel, etwa einen Flussspathkrystall, und beobachtet durch die Oeffnung im Deckel, so wird bei Rotation der Scheiben abwechselnd der Krystall von hinten belichtet und dann vorn sichtbar werden. Die Zeit, welche dazwischen liegt, hängt von der Zahl und Grösse der Ausschnitte in den Scheiben, sowie von ihrer Umlaufsgeschwindigkeit ab; man kann es leicht erreichen, dass diese Zeit nur nach Milliontel Secunden zählt.

1) E. Becquerel, Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Ann. chim. et phys. (3) 55. p. 5—119 (1859).

ein leichtes etwa 50 cm langes Holzstäbchen befestigt, welches an seinem freien Ende ein Blättchen steifen schwarzen Papiers trägt, das nun mit dem Unterbrecher auf- und abschwingt. Hinter dem Papierblatt wird die Funkenstrecke — z. B. zwischen *Zn*-Electroden, — so aufgestellt, dass der Funke gerade übergeht, wenn die Mitte des Blättchens sich in seiner Höhe befindet. Für ein Auge, das von der Blattseite nach dem Funken hinsieht, ist dieser also stets verdeckt. Bringt man aber eine phosphorescenzfähige Substanz zwischen Funke und Blatt, z. B. eine Glasröhre, so sieht man dieselbe hell leuchtend, weil jedesmal nach ihrer Erregung das Blättchen sich zur Seite bewegt und die Röhre dem Auge frei macht. Im Vergleich zu den Instrumenten von Becquerel und Crookes hat das besprochene den Nachtheil, dass man nur in geringem Grade die Dauer zwischen Erregung und Beobachtung variiren kann.

Das erste Phosphoroscop für Funken hat übrigens Laborde[1]) construirt; die Beschreibung ist zu kurz, als dass man Näheres erkennen könnte; es ist ein rotirendes Brett vorhanden, welches den Körper während des Funkens verdeckt, ihn sonst frei lässt. — Dann hat Levison[2]) eine Vorrichtung angegeben, welche identisch mit dem rotirenden Cylinder von Becquerel ist. Später[3]) construirt derselbe ein Tribophosphoroscop, welches einfach eine rotirende Scheibe ist, die mit der phosphorescirenden Substanz überzogen ist; eine Spitze oder Bürste reibt die Fläche, und man sieht einen leuchtenden Strich. Auch Kester[4]) benutzt den rotirenden Cylinder.

Endlich beschreibt de Watteville[5]) eine Vorrichtung, welche mit der von Laborde Aehnlichkeit haben mag: eine um eine horizontale Achse rotirende Scheibe trägt zwei Vorsprünge, die sich diametral gegenüber stehen. Stehen beide Vorsprünge in einer verticalen Linie, so stellt der untere einen Contact für den Funkenstrom her, der vom Condensator über diesen Contact durch die Scheibe und ihre Achse zur Funkenstrecke, von da zum Condensator zurückgeht. Die Funkenstrecke ist hinter dem oberen Vorsprung aufgestellt, unmittelbar dahinter die zu untersuchende Substanz. Diese und die Funkenstrecke sind also immer gerade durch den oberen Vorsprung verdeckt, wenn der untere den Strom schliesst, gleich darauf, — bei Watteville nach $\frac{1}{3000}$ Secunde — wird die Substanz sichtbar.

---

1) Laborde, Phosphoroscope électrique. C. R. **68**. p. 1576 (1869).

2) W. G. Levison, A simple and convenient phosphoroscope. Ann. New York Acad. (3) **11**. p. 401—403 (1898)*; Fortsch. **55**, 2. p. 108 (1899).

3) W. G. Levison, Note on a tribophosphoroscope and the duration and spectrum of tribophosphorescent light. Science (2) **19**. p. 826—827 (1904)*; Fortschr. **60**, 2. p. 559 (1904).

4) F. E. Kester, A method for the study of phosphorescent sulphides. Physic. Rev. **9**. p. 164—175 (1899).

5) C. de Watteville, Sur un nouveau dispositif pour la spectroscopie des corps phosphorescents. C. R. **142**. p. 1078—1080 (1906).

471. Für die Untersuchung von Phosphoren ist es oft wünschenswerth, z. B. wenn man ein Spectrum darauf entwerfen will, eine grössere ebene Fläche derselben zu haben. Dazu muss der Phosphor fein gepulvert werden, was freilich nach mehrfachen Angaben manche Phosphore sehr schädigt. Dann kann man entweder eine Schicht dieses Pulvers unter einer Glas- oder Quarzplatte herstellen; man kann zwischen zwei solchen Platten so dünne Schichten erzeugen, dass sie in Durchsicht zu gebrauchen sind, wie das E. Becquerel vielfach gethan hat. Man kann auch das Pulver in eine flache Schachtel einpressen, so fest, dass es eine einigermaassen zusammenhaftende Schicht bildet. Sehr häufig wird auch das Pulver durch Klebemittel an einer Unterlage befestigt; man bestreicht z. B. ein Stück Pappe mit Lösung von Gummi arabicum und streut das Pulver auf. Lenard und Klatt nehmen statt dessen eine dünne Fettschicht. Le Bon[1]) empfiehlt, das Pulver mit dem gleichen Gewicht weissen Firniss zu mischen, und damit die Pappe zu überziehen. Es sind auch andere Bindemittel, z. B. Collodium oder Eiweiss, benutzt worden. Dieselben dürfen natürlich weder selbst stark phosphoresciren, noch dürfen sie die erregenden Strahlen absorbiren, falls die Pulver in ihnen eingebettet werden.

472. Endlich seien noch ein paar Worte über die Erregungsmittel hinzugefügt. Da das Sonnenlicht keine kürzeren Wellenlängen, als etwa 3000 A enthält, ist es nicht für alle Phosphore genügend. Wesentlich besser ist in solchen Fällen brennendes Magnesium, welches denn auch sehr oft empfohlen ist; es wirkt wohl hauptsächlich durch die äusserst starke Linie 2852. Der Kohlebogen enthält auch keine sehr kurzen Wellen, er wirkt vornehmlich durch die beiden Cyanbanden bei 3883 und 3590. Erheblich besser wird jedenfalls die Quecksilberbogenlampe sein, oder auch Bogen zwischen Metallstäben, *Fe*, *Zn*, *Al*. Endlich ist der condensirte Funke ein vortreffliches Mittel, da er bei den meisten Metallen sehr reich an kurzwelligen Strahlen ist. Auch hier wurden namentlich Electroden aus *Zn*, *Al*, *Cd* gewählt; das Funkenspectrum dieser Metalle giebt ja leicht Auskunft, welches von ihnen zu wählen ist, um einen gewünschten Theil des Spectrums möglichst intensiv zu erhalten. Man übersehe aber dabei nicht, dass man hier nicht Erregung durch ein continuirliches Spectrum hat, welches alle möglichen Wellenlängen enthält. Da sich zeigt, dass jede Bande oder Linie des Phosphorescenzlichtes nur durch einen bestimmt begrenzten Theil des Spectrums erregt wird, so braucht ein bestimmtes Funkenlicht nicht alle Banden, die möglich sind, hervorzurufen, das Spectrum desselben Phosphors könnte verschieden ausfallen, je nachdem man es z. B. mit *Zn*-Funken oder mit *Al*-Funken hervorruft.

---

1) G. Le Bon, Revue scientif. (4) **14**. p. 289—305 (1900).

VIERTER ABSCHNITT.

Intensitätsmessungen.

473. Wenn man an eine quantitative Untersuchung des von phosphorescirenden Körpern ausgesandten Lichtes geht, so drängt sich zuerst die Frage auf: wie verhält sich die Intensität des erregten Lichtes zu der des erregenden. Dass ein solcher Zusammenhang vorhanden ist, hatten die ersten Versuche gelehrt, die zeigten, dass Belichtung mit Sonnenlicht viel kräftiger wirkt, als die mit einer Kerze. Die ersten Versuche auf diesem Gebiet hat wohl Beccari[1]) gemacht, der fand, dass 4 Kerzen in doppelter Entfernung ebenso stark erregen, wie eine Kerze in einfacher Entfernung. Das daraus zu folgernde Gesetz, dass die Erregung proportional der erregenden Intensität sei, beruhte indes nur auf roher Schätzung, und erst Becquerel[2]) hat genauere Messungen gemacht. Er bringt die Körper in sein Phosphoroscop, beobachtet das erregte Licht durch ein Polarisationsphotometer einfachster Art. Als Vergleichslichtquelle nimmt er eine Carcel-Lampe, eventuell mit farbigen Schirmen. Die Erregung findet durch Sonnenstrahlen statt, welche durch eine Linse auf dem phosphorescirenden Körper concentrirt werden. Vor der Linse wird eine Blende aufgestellt, deren messbare Oeffnung verändert werden kann. Dann erweist sich der Quotient aus der Intensität des Phosphorescenzlichtes durch die Oeffnung als constant, soweit die Genauigkeit der Versuche reicht. Die Versuche werden an *Ca*-Carbonat, Rubin und Uranglas angestellt.

Eine gleichzeitig angestellte Messung der Helligkeit des Sonnenlichtes führt zu dem interessanten Resultat, dass die Intensität des Phosphorescenzlichtes von *U*-Phosphat etwa 1.5 Milliontel von der Intensität des erregenden Sonnenlichtes ist.

Damit ist das Gesetz bewiesen, dass die erregte Intensität proportional der erregenden ist, wobei letztere zwischen den Grenzen 1 und 100 variirt wurde. Das gleiche Gesetz ist auch von anderen gefunden worden, z. B. von Kester[3]). Er erregt auch durch Sonnenlicht, dessen Energie durch ein Nichols'sches Radiometer gleichzeitig gemessen wird, während das Phosphorescenzlicht von *Ca*-Sulfid mit einem Spectralphotometer beobachtet wird. Das Gesetz bewährt sich für alle Wellenlängen und für alle Rotationsgeschwindigkeiten des Phosphoroscops.

Auch Nichols und Merritt[4]) behandeln diese Frage; sie finden das Gesetz bestätigt, sofern die Helligkeit des erregenden Lichtes nicht zu gross

---

1) J. B. Beccari, De adamante aliisque rebus in phosphororum numerum referendis. Comment. Bonon. II, 1. p. 274—303 (1745).

2) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **62**. p. 5—100 (1861).

3) F. E. Kester, A method for the study of phosphorescent sulphides. Physic Rev. **9**. p. 164—175 (1899).

4) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. VII. Physic. Rev. **23**. p. 37—54 (1906).

wird: dann aber wächst die Intensität des Phosphorescenzlichtes langsamer als die des erregenden. Ferner finden sie, dass bei schwacher Belichtung die erregte Intensität ebenso gross ist (für Sidotblende) bei 20 Secunden Belichtung, wie bei 5 Minuten; die Art des Abklingens aber ist in beiden Fällen verschieden.

Becquerel vergleicht in derselben Abhandlung die maximale Intensität für eine Reihe von Körpern; es ist, soviel ich weiss, die einzige derartige Tabelle, die auf Grund wirklicher Messungen aufgestellt worden ist, während die vielen Angaben älterer Beobachter sich nur auf Schätzungen von 1 bis 4 oder von 1 bis 6 beschränken. Die Tabelle lautet:

Doppelphosphat von Uran und Kalk	138.750
Urannitrat	100.000
Sr-Sulfid (grün leuchtend)	6.000
Ca-Sulfid (blau leuchtend)	4.261
Ba-Sulfid (grün leuchtend)	2.817
Crownglas	0.184
Ca-Sulfid (grün leuchtend)	0.136
Diamant (blau leuchtend)	0.123
Chlorophan	0.079
Mellit (grün leuchtend)	0.033
Wollastonit (Silicat von Kalk)	0.029

474. Eine weitere wichtige Frage ist ebenfalls von Becquerel in derselben Abhandlung zuerst in Angriff genommen worden: nach welchem Gesetz ändert sich die Intensität des einmal erregten Lichtes mit der Zeit, nach welcher Gleichung findet das Abklingen der Lichtemission statt?

Man muss hier unterscheiden zwischen den Körpern, welche sehr lange, viele Minuten oder Stunden, nachleuchten, und denen, bei welchen die Emission nach einigen Secunden aufhört, die Intensität sich also äusserst schnell ändert. Während bei ersteren jede photometrische Methode anwendbar ist, da man volle Zeit zur Einstellung hat, ist bei den anderen die Messung erst durch die Einführung des Phosphoroscops möglich geworden. Wie besprochen, kann man bei demselben durch Aenderung der Rotationsgeschwindigkeit oder des Abstandes zwischen den Oeffnungen zum Einlassen und Austreten des Lichtes die Zeit zwischen der Erregung und Beobachtung beliebig variiren, aber für jede beliebige Zeitdifferenz die Helligkeit für lange Zeit constant halten.

Becquerel untersucht nur das Abklingen des Gesammtlichtes eines phosphorescirenden Körpers. Dabei tritt aber eine Schwierigkeit auf. Sehr viele Körper senden verschiedenfarbiges Licht aus, verschiedene Bänder im Spectrum, und diese Bänder klingen verschieden schnell ab; es soll sogar der Fall vorkommen, — Becquerel nennt *Sr*-Sulfid, — dass der Körper Lichtbündel derselben Farbe aussendet, von denen das eine langsam, das andere schnell abklingt. In allen solchen Fällen kann man nicht erwarten, ein ein-

faches Gesetz zu finden. Es werden also zunächst nur solche Körper zu untersuchen sein, deren Spectrum ein Band zeigt, oder bei denen ein Band die Hauptmenge des Lichtes liefert. Als solche Phosphore nimmt Becquerel verschiedene *Ur*-Verbindungen, Rubin und Korund.

Becquerel geht von folgenden Annahmen aus: der bestrahlte Körper besitzt eine gewisse Capacität C für Aufnahme von Energie aus den auffallenden Strahlen, und ein gewisses Emissionsvermögen E für sein Eigenlicht.

Die Abgabe des Lichtes wird dann proportional $\frac{E}{C}$ sein. Ferner nimmt er an, die Lichtabgabe folge demselben Gesetze, welches Newton für die Wärmeabgabe aufgestellt habe, d. h. sie sei proportional der augenblicklichen Intensität. Bezeichnen wir diese mit i, so ergiebt sich

$$\frac{di}{dt} = -\frac{E}{C} = -ai, \text{ wenn } \frac{E}{C} = a \text{ gesetzt.}$$

Daraus folgt

$$i_t = i_0 e^{-at},$$

wenn man für $t = 0$

$$i = i_0$$

setzt.

Will man statt e der Einfachheit der Rechnung halber 10 einführen, so bleibt die Gleichung gültig, wenn man a durch den Modul der natürlichen Logarithmen dividirt. Diese Constante kann man wieder a nennen.

Beobachtet man dann zwei Intensitäten i_1 und i_2 zu den Zeiten t_1 und t_2, so muss sein:

$$\frac{lg\, i_1 - lg\, i_2}{t_1 - t_2} = a.$$

In dieser Form wird das Gesetz geprüft, wobei die Zeiten zwischen etwa 1 und 6 Tausendstel Secunden, die Intensität des erregenden Lichtes zwischen 1 und 110 variirt wird. Das Gesetz bestätigt sich. Die a sind constant, soweit die geringe Genauigkeit der Messungen reicht, z. B. finden sich, wenn als Zeiteinheit 0,001 sec. genommen wird:

für Uranglas $a = 0.5878, 0.5756, 0.5756, 0.4924, 0.5409,$
für Doppelphosphat von U und Ca: 0.8030, 0.8015, 0.8182, 0.8599.
für Urannitrat: 0.3530, 0.4136, 0.4394, 0.4455, 0.4212, 0.4515.

Nimmt man das Gesetz als richtig an, so kann man die gesammte emittirte Lichtmenge berechnen:

$$Q = \int_0^\infty i_0 e^{-at}\, dt = \frac{i_0}{a}.$$

Die folgende Tabelle enthält einige der Beobachtungen:

	a	i_0	Q
Kohlenwasserstoff von Farbe der Uransalze .	1.4363	0.062	0.043
Doppelsulfat von U und K	1.3869	64.240	46.311
Doppelsulfat von U und Ca	0.8206	138.750	169.083
Perchlorür von U und K	0.7682	16.950	22.064
Uranglas	0.5546	13.587	24.499
Urannitrat	0.4207	100.000	237.700
Doppelfluorür von Ur und K	0.3256	68.104	209.165
Crownglas	0.0436	0.184	4.220
Kalkphosphat (violett leuchtend)	0 0263	0.992	37.723

Die Zahlen zeigen, dass keinerlei einfache Beziehung zwischen der Grösse a und den maximalen Intensitäten oder der gesammten emittirten Lichtmenge besteht.

475. Während so das Gesetz einigermaassen für Körper mit kurz dauernder Phosphorescenz zu passen scheint, gilt es gar nicht für Körper mit langem Leuchten, auch nicht für die erste Zeit. So wächst z. B. beim blau leuchtenden Diamant innerhalb der ersten 34 Tausendstel Secunden der Werth von a von 0.081 auf 0.490, und ebenso zeigen die anderen Substanzen ein rapides Wachsen von a mit der Zeit. Becquerel meint, das könne darauf beruhen, dass mehrere Strahlencomplexe ausgesandt werden, für deren jeden einzeln das Gesetz gilt; sind z. B. zwei solche vorhanden, so müsse man schreiben: $i = i_1 e^{-at} + i_2 e^{-bt}$. In der That kann man mit einer solchen Formel die Emission des Diamants ganz gut darstellen. Wenn aber noch mehr Gruppen vorhanden sind, so wird die Berechnung zu complicirt und willkürlich.

Bei einzelnen Körpern zeigt sich, dass das Product it annähernd constant bleibt; aber Becquerel meint, dass er noch Constanten einführen müsse, und wendet die empirische Formel

$$i^m (c + t) = c$$ [1]

an, welche zwar für das anfängliche Abklingen schlecht passt, wohl aber für den weiteren Verlauf, z. B. für das grün leuchtende Ca-Sulfit von der fünften bis zur dreissigsten Minute.

Die Messung lässt sich für so lange Zeiten natürlich nicht mit dem Phosphoroscop ausführen. Becquerel überzieht ein undurchsichtiges Papier mit dem Phosphor und befestigt daneben ein durchsichtiges Papierblatt. Letzteres wird von hinten durch eine Lampe, eventuell mit farbigen Schirmen versehen, belichtet, und in jedem Fall die Lampe so weit abgerückt, dass das

---

[1] Später ist die Formel immer $i^m (c + t) = c\, i_0^m$ geschrieben worden; Becquerel setzt $i_0 = 1$ voraus.

Papierblatt ebenso hell erscheint, wie die phosphorescirende Fläche. Der Abstand der Lampe wird gemessen.

Die Versuche an vielen Substanzen zeigen, dass m immer zwischen $^1/_2$ und 1 liegt. Die Formel ergiebt für die Abklingungsgeschwindigkeit $\frac{di}{dt} = -\frac{i^{m+1}}{mc}$, wo also $m+1$ zwischen $\frac{3}{2}$ und 2 liegt. Es ist auffallend, dass die lange leuchtenden Körper eine Abklingungsgeschwindigkeit haben, die nahe proportional dem Quadrat der Intensität ist, während bei den schnell abklingenden Körpern die Geschwindigkeit proportional der ersten Potenz war. Es folgt daraus, dass erstere Körper sehr viel mehr Energie bei der Belichtung aufnehmen müssen.

Becquerel knüpft hier eine interessante Bemerkung an, die ich erwähnen will. Bei dem grün leuchtenden *Sr*-Sulfid konnte er die Intensitätsabnahme bis zu 1 Stunde 20 Minuten messend verfolgen und die Formel berechnen. Sichtbar war aber die Phosphorescenz noch nach 30 Stunden, wahrscheinlich noch länger. Nimmt man an, dass die Gleichung noch bis zu 30 Stunden gilt, so kann man die Intensität am Schlusse berechnen. Eine Vergleichung mit dem Sonnenlicht zeigt, dass sich die Intensitäten der Sonne und des schwächsten Phosphorescenzlichtes wie $1:10^{13}$ verhalten; in diesem Umfang veränderte Intensitäten kann also das Auge wahrnehmen.

476. Erst nach 20 Jahren ist die Frage von neuem aufgenommen worden. Darwin[1]) mass das Abklingen von Balmain'scher Leuchtfarbe, die auf 0^0 gehalten wurde. Die Beobachtung erstreckt sich über 80 Minuten. Zur Darstellung benutzt er die letzte Formel von Becquerel

$$i^m = \frac{A}{t+B},$$

die aber, namentlich für die ersten Minuten sehr schlecht stimmt, trotz der drei vorhandenen Constanten; für die späteren Zeiten aber kann man nahezu $m = 1$ setzen, d. h. die Abklingungsgeschwindigkeit ist proportional dem Quadrat der Intensität.

E. Wiedemann beschreibt in einer ersten Abhandlung[2]) sein Phosphoroscop und bespricht die Theorie desselben. Auch er geht wie Becquerel von der Annahme aus, das ausgesandte Licht sei proportional zur augenblicklichen Intensität. Bei der Berechnung der im rotirenden Phosphoroscop zu beobachtenden Intensität berücksichtigt er aber, im Gegensatz zu Becquerel, auch die Dauer der Belichtung, und die Lichtausgabe während der Belichtung und kommt so zu com-

---

1) L. Darwin, On the rate of decrease of the light given off by a phosphorescent surface. Phil. Mag. (5) 11. p. 209—212 (1881).

2) E. Wiedemann, Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz. Wiedem. Ann. **34**. p. 446—463 (1888).

plicirten Formeln und Correcturen für Becquerel's Resultate. — In einer zweiten Abhandlung[1]) werden Messungen an Balmain'scher Leuchtfarbe mit dem Zöllner'schen Astrophotometer gemacht. Es zeigt sich, dass das Abklingen sehr viel schneller erfolgt, wenn die Substanz kurze Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt war, als wenn lange Zeit; aber der Quotient aus zwei gleich lange Zeit nach der Belichtung gemessenen Intensitäten ist constant für alle Zeiten; das entspricht der Gleichung von Becquerel $i = i_0 e^{-\alpha t}$. Wiedemann entwickelt hier eine Theorie der Phosphorescenz, auf welche ich an dieser Stelle nicht eingehe. — Wiedemann versucht ferner das Verhältniss der erregenden Energie zu der des Phosphorescenzlichtes zu bestimmen, findet, dass etwa $\frac{1}{22}$ der erregenden Energie wieder erhalten werde. Endlich misst er die Abklingungsconstante für Urannitrat und erhält nahezu den Werth von Becquerel.

477. H. Becquerel[2]) sagt, man könne von der Annahme ausgehen, das Licht zerlege die phosphorescirenden Substanzen, bei Aufhören finde eine Wiedervereinigung der Theile statt, wodurch Schwingungen und Licht entstehen. Finden die Schwingungen unter Reibung statt, die die Amplitüden allmählich schwächt, und ist die Reibung proportional der ersten Potenz der Geschwindigkeit, so erhält man für das Abklingen eine Exponentialformel $i = i_0 e^{-\alpha t}$. Aber eine Prüfung an Thonerde zeigt, dass das nicht passt. Daher nimmt er nun an, die Reibung sei proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit; er setzt also

$$\frac{d^2u}{dt^2} + ku \mp \gamma \left(\frac{du}{dt}\right)^2 = 0,$$

wo u die Grösse der Verschiebung bedeutet. Daraus folgt:

$$u_n = \frac{u_0}{1 + n\frac{4}{3}\gamma u_0},$$

wo u_n die Amplitude der n^{ten}, u_0 die der ersten Schwingung bedeutet. — Da n proportional der Zeit ist, die Amplitude proportional der Wurzel aus der Intensität, kann man schreiben:

$$u = \frac{u_0}{1 + u_0 bt} = \sqrt{i} = \frac{1}{a + bt} \quad \text{oder} \quad i^{\frac{1}{2}}(a + bt) = 1.$$

Dieser Ausdruck ist aber identisch mit dem von E. Becquerel empirisch eingeführten: $i^m (c + t) = c i_0^m$, wenn man in letzterem $m = \frac{1}{2}$ setzt,

1) E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37**. p. 177—248 (1889).

2) H. Becquerel, Sur les lois de l'intensité de la lumière émise par les corps phosphorescents. C. R. **113**. p. 618—623, 672 (1891); J. de phys. (3) **1**. p. 137—144 (1892).

was E. Becquerel in der That in manchen Fällen fand. Da aber auch diese Formel sich als nicht durchweg gültig erwies, so will Becquerel sie nur auf jedes einzelne Band anwenden, für das Gesammtlicht also setzen:

$$i = \frac{1}{(a+bt)^2} + \frac{1}{(a_1+b_1t)^2} + \cdots$$

Er berechnet mit zwei Gliedern die alten Beobachtungen seines Vaters für blaues *Ca*-Sulfid, findet bis zu ½ Stunde sehr gute Uebereinstimmung, wenn man setzt:

$$i = \frac{1}{(57+0.09\,t)^2} + \frac{1}{(7.97+0.65\,t)^2}.$$

Rechnet man nach dieser Formel das gesammte emittirte Licht aus, so folgt

$$Q = \int_0^\infty i\,dt = \int_0^\infty \frac{dt}{(a+bt)^2} = \frac{1}{ab}.$$

Für obiges *Ca*-Präparat geben beide Glieder die gleiche Gesammtemission, da $57 \times 0.09 = 7.97 \times 0.65$ ist.

Becquerel sucht die Berechtigung der beiden Glieder der Formel noch weiter durch folgende Angaben zu begründen: Lässt man das Sonnenspectrum auf eine Schicht der Substanz fallen, so sieht man das Stück α, von 455 bis 400, dunkelblau leuchten, das β von 365 bis 340 grünblau. Dies seien die vom Phosphor absorbirten Wellenlängen. Lässt man die Erregung längere Zeit wirken, so leuchtet 405 bis 400 mit hellerer Farbe; es sind also in Wahrheit 3 Bänder da, man müsste 3 Glieder in der Formel nehmen; aber dies Band klingt sehr schnell ab. Erwärmt man die leuchtende Schicht, so werden beide Streifen heller; aber β verschwindet dann sehr schnell, α bleibt. Wenn man daher das Spectrum auf eine erwärmte Schicht fallen lässt, tritt nur der Streif α auf. Alles zeigt, dass man es mit zwei sich verschieden verhaltenden Bändern zu thun hat.

Für ein *Sr*-Sulfid genügte die Formel mit einem Glied.

Uebrigens führt Becquerel dieselbe genauere Rechnung für die Intensität durch, wie Wiedemann, kommt aber zu einem abweichenden Resultat.

478. Henry[1]) prüft das Abklingen an der Sidot-Blende; für Körner derselben findet er für 14 Secunden die Formel $i = i_0 e^{-at}$ sehr gut stimmend; für Pulver, das auf Papier aufgetragen ist, passt aber die andere Formel von Becquerel besser; es findet sich

$$i^{0.5936}(t+27.18) = 1647.5.$$

1) Ch. Henry, Préparation nouvelle et photométrie du sulfure du zinc phosphorescent. C. R. **115**. p. 505—507 (1892).

In weiteren Arbeiten[1]) werden die Zahlen etwas geändert.

Interessant ist noch die Angabe, dass die Helligkeit bei 30° C. nach Erregung mit Magnesiumlicht gleich 0.000215 Kerzen sei.

Versuche von Kester[2]) scheitern. Er trägt *Ca*-Sulfid auf einem Cylinder auf, der rotirt, auf der Hinterseite bestrahlt wird, auf der Vorderseite beobachtet wird. Es sollte bei verschiedener Rotationsgeschwindigkeit die Intensität gemessen und dadurch das Abklingen gefunden werden; allein es stellt sich heraus, dass die Helligkeit nicht nur von der letzten Erregung abhängt, sondern die Vorgeschichte der Substanz mitspricht.

479. Recht interessante Resultate erhält Micheli[3]) an künstlichen Phosphoren, *Ca*-Sulfiden. Sie werden bei verschiedenen Temperaturen eine gemessene Zeit dem Licht der Bogenlampe ausgesetzt, welches durch eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung in Glastrog gegangen ist; die Intensität wird mit einem Martens'schen Photometer gemessen. Ich will von den vielen Tabellen nur eine Probe geben, die sich auf Balmain'sche Leuchtfarbe bezieht. Die Zeiten sind in Minuten nach Aufhören der Belichtung gemessen.

Zeit in Min.	Temperatur + 18° Erregungsdauer			Temp. 0° Erregung		Temp. — 21° Erregung		Temp. 100° Erregung
	5 Min.	1 Min.	5 Sec.	5 Min.	5 Sec.	5 Min.	5 Sec.	5 Min.
1	2.100	2.050	1.860	1.630	1.000	0.780	0.580	3.40
2	1.250	1.300	0.750	0.780	0.530	0.410	0.340	1.40
3	0.830	0.810	0.520	0.580	0.370	0.290	0.270	0.72
4	0.630	0.630	0.410	0.443	0.290	0.245	0.230	0.51
5	0.520	0.510	0.325	0.362	0.238	0.210	0.180	0.37
6	0.425	0.420	0.275	0.300	0.210	0.190	0.150	0.27
7	0.345	0.360	0.240	0.250	0.180	0,160	0.140	0.20
8	0.320	0 320	0.210	0.221	0.160	0.140	0.120	0.15
9	0.273	0.273	0.190	0.200	0 140	0.132		0.13
10	0.245	0.245	0.170	0.180	0.125	0.110		
11	0.225	0.220	0.150	0.172	0.122			
12	0.210	0.205	0.140	0.162				
13	0.200	0.190	0.135	0.160				
14	0.175	0.170	0.120	0.146				
15	0.160	0.155		0.132				
16	0.145	0.145		0.120				
17	0.140	0.140						
18	0.130	0.130						
19	0.120							

1) Ch. Henry, Sur le sulfure de zinc phosphorescent, considéré comme étalon photométrique. C. R. **116**. p. 98—99 (1893); vergl. auch C. R. **115**. p. 811—814 (1892).

2) F. E. Kester, A method for the study of phosphorescent sulphides. Physic. Rev. **9**. p. 164—175 (1899).

3) F. J. Micheli, Influence de la températnre sur la lumière émise par les corps phosphorescents. Arch. sc. phys. et nat. (4) **12**. p. 5—34 (1901).

Man sieht aus diesen und ähnlichen Zahlenreihen, dass die Erregungsdauer die Anfangsintensität nur relativ wenig beeinflusst, dass das Abklingen aber desto schneller erfolgt, je kürzer die Belichtung war. Dasselbe Resultat werden wir gleich auch bei Nichols und Merritt finden.

Micheli findet, dass diese und andere Beobachtungen, die bis zu 66 Min. gehen, sich nicht durch eine Exponentialformel darstellen, dass dagegen die zweite Annahme von E. Becquerel, $\frac{di}{dt} = -\frac{i^2}{c}$ oder $it = \text{Const.}$ sie recht gut wieder giebt, aber nur für niederige Temperatur bis zu Zimmertemperatur. Dagegen ist der Abfall bei 100 Grad ausserordentlich viel schneller. In eine richtige Formel muss also noch die Temperatur eingeführt werden.

Micheli berechnet auch die Gesammtemission für verschiedene Temperaturen; er construirt die Curven aus seinen Beobachtungen, indem er die Zeit und die Intensität als Ordinaten benutzt; dann giebt die eingeschlossene Fläche die Gesammtemission. So findet sich:

Temperatur	—21°	0°	18°	100°
Gesammtemission	2.95	6.29	9.62	9.51.

Er macht indessen darauf aufmerksam, dass man damit nicht die gesammte Lichtmenge hat, welche der Körper abgeben kann. Denn ist z. B. der bei 0 Grad belichtete Körper dunkel geworden, so wird er wieder leuchtend und giebt neues Licht aus, wenn man ihn auf 100 Grad erwärmt, und ebenso, wenn man ihn noch höher erwärmt. Die Versuche über die wirkliche Gesammtemission sollen aber an anderer Stelle besprochen werden.

480. Zu einem wesentlich anderen Resultat kommt Buchner[1]) bei grün phosphorescirendem, sehr schnell abklingendem *Ca*-Sulfid, welches *Mn* enthält, unter Erregung durch Kathodenstrahlen. Die Messmethode ist ebenfalls ganz anders, nämlich photographisch. Das Pulver befindet sich in einem evacuirten Rohr mit Electroden, so dass man Kathodenstrahlen auffallen lassen kann. Vor dem Rohr dreht sich ein Cylinder, der mit einem photographischen Film überzogen ist; durch einen möglichst dicht am Film befindlichen Spalt fällt das Phosphorescenzlicht auf. Es ist die Einrichtung getroffen, dass während jeder Umdrehung des Cylinders, wenn er eine bestimmte Stellung hat, der Inductionsstrom einmal geschlossen, das Pulver erregt wird. Beim Abklingen treten dann andere und andere Stellen des Films vor den Spalt, aber bei jeder Umdrehung dieselben Stellen zu gleichen Zeiten nach der Erregung. Nach einer genügenden Anzahl von Umdrehungen erhält man auf dem Film nach der Entwicklung ein abschattirtes Band, dessen Dunkelheit an verschiedenen Stellen photometrisch gemessen wird. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Belichtung intermittirend war, und der für solche

---

1) Fr. Buchner, Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Abklingungsintensitäten phosphorescirender Körper. Dissert. Erlangen 1902. Erlangen bei Junge & Sohn, 44 pp.

Fälle von Schwarzschild gefundenen Gesetze, lässt sich die Intensität berechnen.

Buchner findet Curven, von der in Fig. 85 gegebenen Form. Danach würde die Intensität Anfangs sehr rapide abfallen, dann plötzlich ganz langsam, und für das letzte Stückchen soll eine Exponentialformel gut passen.

481. Die umfangreichsten Versuche haben in letzter Zeit Nichols und Merritt angestellt. Sie untersuchen zunächst[1]) Sidotblende, die sowohl durch Licht als durch Radiumstrahlen, Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen, Funken, Wärme erregt werden kann. Es scheint, dass drei Bänder im Phosphorescenzlicht eines mit der Blende überzogenen Schirmes vorhanden sind,

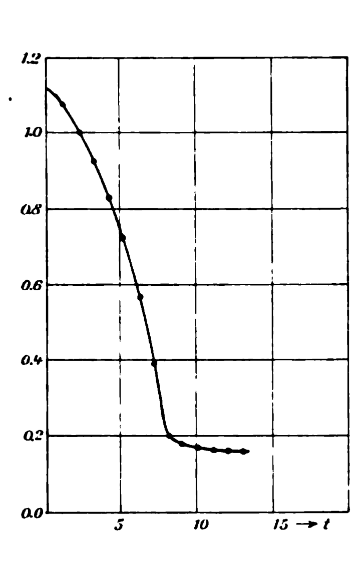


Fig. 85.

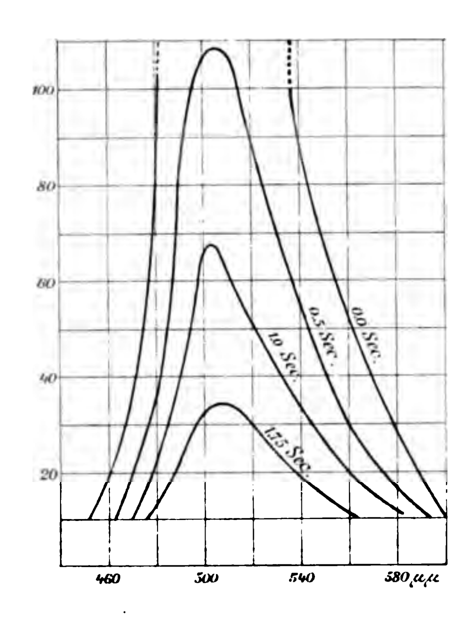


Fig. 86.

deren Maxima etwa bei 0.42 μ, 0.48 und 0.51 liegen. Bei Erregung mit Röntgenstrahlen ist das Band 0.51 stärker, als bei Erregung mit ultraviolettem Licht, das Band bei 0.48 fehlt; bei Erregung mit *Mg*-Funke ist 0.51 schwach, 0.48 deutlich, bei Erregung mit *Fe*-Funke ist 0.51 kaum sichtbar, 0.42 und 0.48 deutlich.

Nach der Erregung ist der Leuchtschirm mehrere Stunden sichtbar, aber die Intensität nur wenige Secunden messbar. Bei Anregung durch Bogenlicht zeigt sich kein Unterschied, ob sie 3 oder 30 Secunden dauert; die Autoren nehmen daher immer 5 Secunden. Es erscheint hier im Wesentlichen nur das grüne Band, etwa 556—454, Maximum bei 506; dazu kommt noch kurzwelliges Licht, etwa 432, welches aber in 0.1 Sec. abklingt, so dass es bei photometrischen Messungen nicht in Betracht kommt.

1) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. V. The luminescence of Sidot Blende. Physic. Rev. **20**. p. 120—122; **21**. p. 247—259 (1905).

Die Autoren messen mit dem Lummer-Brodhun'schen Spectralphotometer; als Vergleichslichtquelle dient eine Acetylenlampe, deren Abstand geändert wird. Die Resultate sind in der Fig. 86 niedergelegt, welche die Intensität in der Bande für verschiedene Zeiten nach der Erregung darstellt; die Zeiten sind an die Curven angeschrieben. Es scheint danach, dass die Intensitätsänderung für alle Wellenlängen nach demselben Gesetz stattfindet; jedenfalls verschiebt sich die Lage des Maximums während des Abklingens nicht.

In einer zweiten Abhandlung [1]) wird das Abklingen der Sidotblende nach Erregung durch Bogenlicht genauer untersucht für drei Wellenlängen des

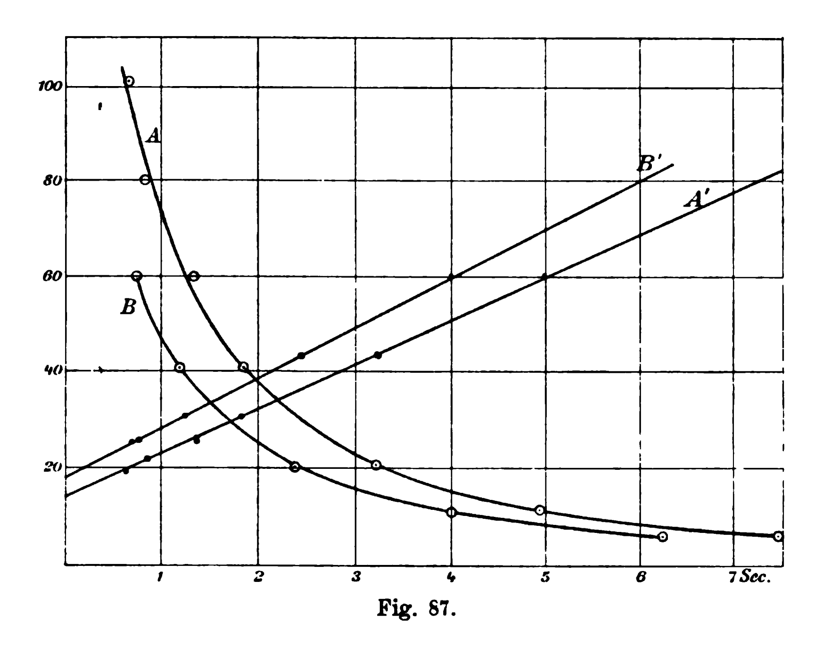


Fig. 87.

grünen Bandes: 483, 512, 547 $\mu\mu$, aber nur für die ersten 10 Secunden. Es zeigt sich, dass die Formel von E. und H. Becquerel

$$i^{\frac{1}{2}}(a + bt) = 1 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{i^{\frac{1}{2}}} = a + bt$$

die Beobachtungen sehr gut darstellen. Die zweite Gestalt der Gleichung zeigt, dass man zweckmässig $\frac{1}{\sqrt{i}}$ und t als Ordinaten für die graphische Darstellung benutzt, da man dann eine gerade Linie erhält, die in einfachster Weise a, d. h. $\frac{1}{\sqrt{i_0}}$, also i_0 selbst, und b ablesen lässt. Die Fig. 87 zeigt in den Curven A und B das Abklingen der Wellenlänge 512 $\mu\mu$ bei 2 verschiedenen

1) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. VI. The decay of phosphorescence in Sidot Blende. Physic. Rev. **21.** p. 411—413; **22.** p. 279—293 (1906).

Anfangsintensitäten, wobei i und t als Ordinaten genommen sind. Die geraden Linien A' und B' geben dieselben Beobachtungen, wenn $\frac{1}{\sqrt{i}}$ und t als Ordinaten benutzt werden; sie zeigen, dass die Formel sehr genau passt.

482. Aber das gilt nur für die ersten Secunden, nicht für das ganze Abklingen, wie in der nächsten Abhandlung[1]) gezeigt wird. Für das längere Abklingen ist nicht mehr die Beobachtung in homogenem Licht möglich, sondern man muss das ganze Licht der Bande benutzen; das scheint für Sidotblende jedenfalls unbedenklich, da die erste Arbeit zeigte, dass alle Wellenlängen nach demselben Gesetz abfallen. Die photometrische Messung wird mit dem Lummer-Brodhun'schen Würfel ausgeführt; als Vergleichslichtquelle dient wieder eine Acetylenlampe mit farbigen Schirmen, welche einen Papier-

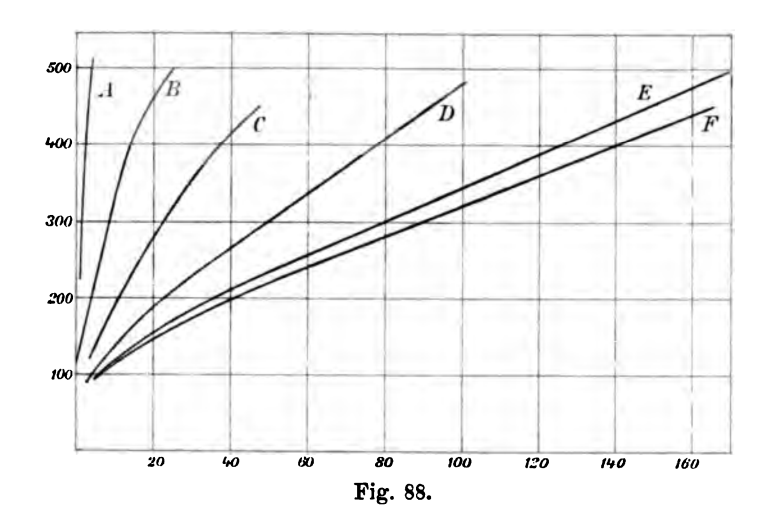


Fig. 88.

schirm belichtet. Diese Lampe wird in immer wachsende Entfernungen gerückt, und die Zeit nach der Erregung gemessen, die nöthig ist, damit der Phosphorescenzschirm dieselbe Helligkeit hat, wie der Papierschirm.

Die ersten Versuche zeigen, dass man bei gleicher Erregungszeit nicht die gleichen Resultate erhält, dass die Vorgeschichte des Leuchtschirmes in Betracht kommt. Daher muss man dafür sorgen, dass diese Vorgeschichte, d. h. Reste der Emissionsfähigkeit beseitigt werden. Das geschieht leicht durch Belichtung des Schirmes mit rothem Licht; die Autoren belichten daher vor jeder neuen Versuchsreihe eine Minute durch ein Rubinglas.

Sie untersuchen zunächst den Einfluss der Erregungsdauer. Fig. 88 giebt solche Resultate, wobei wieder $\frac{1}{\sqrt{i}}$ und t in Secunden als Ordinaten benutzt sind.

---

1) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. VII. Further experiments on the decay of phosphorescence in Sidot Blende and certain other substances. Physic Rev. **23**. p. 37—54 (1906).

Bei Curve A war 1.2 Sec. erregt, bei B 5.4, bei C 12.0, bei D 37, bei E 60 Secunden, bei F 15 Min. Hier zeigt sich also, dass die Formel $\frac{1}{\sqrt{i}} = a + b\,t$ nicht gilt. Die Curven sind Anfangs gerade Linien, dann machen sie eine Biegung und werden wieder geradlinig.

Verlängert man die Curven bis $t = 0$, so erhält man $\frac{1}{\sqrt{i_0}}$ und somit i_0 selbst; man kann also die Anfangsintensität als Function der Erregungsdauer darstellen. Das ist in Fig. 89 geschehen in der Curve A; diese zeigt, dass die Anfangsintensität etwa nach einer hyperbolischen Curve mit der Belichtungsdauer wächst, dass nach 3—4 Minuten die Maximalintensität nahezu erreicht ist. In derselben Figur sind noch durch die Curven a, b, c das Abklingen nach Errregung von 15 Min., 5 Min. und 1 Min. dargestellt, mit i und t als Ordinaten.

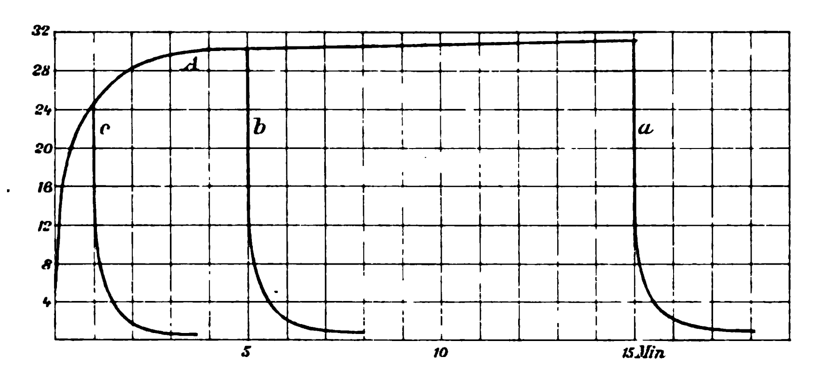


Fig. 89.

Ferner wird der Einfluss der Intensität des erregenden Lichtes untersucht, indem dasselbe durch Blenden geschwächt wird. Hier zeigt sich, dass die Helligkeit des Phosphorescenzlichtes proportional der des erregenden wächst, wenn letzteres nicht sehr stark ist; oberhalb einer Grenze aber wächst das Phosphorescenzlicht langsamer. Bei schwacher Belichtung ist i_0 gleich gross für 20 Sec. und 2 Min. Belichtung; das Abklingen aber ist in beiden Fällen verschieden; bei längerer Belichtung ist nach gleichen Intervallen das Phosphorescenzlicht immer heller, als nach kurzer Belichtung.

Daher belichten nun die Autoren momentan durch einen Flaschenfunken zwischen Cd-Electroden, verändern den Abstand d des Funkens vom Leuchtschirm. Es zeigt sich, dass die Phosphorescenz proportional der erregenden Intensität nicht nur für die Anfangsintensität i_0, sondern während des ganzen Abklingens ist, d. h. die Abklingungscurve i_2 für den Abstand des Funkens d_2 verwandelt sich in die i_1, für den Abstand d_1, indem man die Ordinaten von i_2 mit $\frac{d_2^2}{d_1^2}$ multiplicirt.

Nun werden die Abklingungscurven für verschiedene phosphorescirende Substanzen nach Momentanerregung durch *Cd*-Funken untersucht. Fig. 90 giebt solche Curven bei Benutzung von $\frac{1}{\sqrt{i}}$ und t als Ordinaten wieder; *A* bezieht sich auf Sidotblende, *B* auf „Emanationspulver“ [1]), *C* auf Willemit, *D* auf Balmain'sche Leuchtfarbe. Bei allen Curven ist der Character der gleiche, wie er für Sidotblende gefunden war: auf ein kurzes, geradliniges Stück folgt eine Biegung, etwa 20—30 Sec. nach der Erregung, dann wieder eine gerade Linie. Die Verfasser sagen, dass auch die alten Beobachtungen von E. Becquerel, Darwin und E. Wiedemann derartige Curven ergeben.

Auch Lenard und Klatt [2]) äussern sich zur Frage des Abklingens, ohne aber eigentliche Messungen zu machen. Sie sagen, sie hätten beim Abklingen

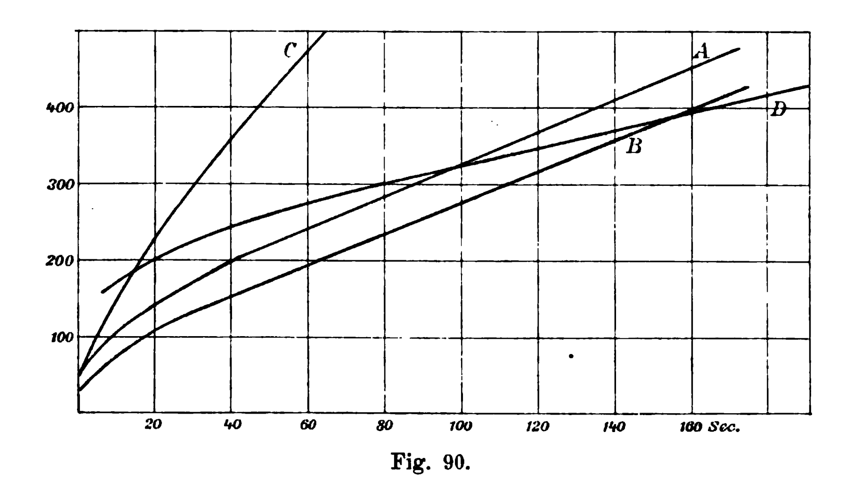


Fig. 90.

aller Banden keine anderen Unterschiede als die Verschiedenheit der Dauer beobachtet; alle Banden schienen nach demselben Gesetze, wahrscheinlich einer Exponentialfunction der Zeit, abzuklingen. Kein einziger Phosphor zeigte anfänglich langsames, nachher schnelles Abfallen. Ganz allgemein gilt die Regel, dass diejenigen Banden, welche schnell abklingen, auch schnell anklingen, langsam abklingende aber auch lange Erregung brauchen, ehe sie das Maximum der Intensität erreichen, was übrigens schon E. Becquerel constatirt hatte. Das Anklingen kann viele Minuten dauern, wenn das erregende Licht schwach ist; es erfolgt desto schneller, je heller dasselbe ist.

483. Damit sind alle Beobachtungen quantitativer Art besprochen, welche ich in der Litteratur gefunden habe. Man sieht, dass die Vorgänge sowohl der Lichtaufnahme wie der Lichtabgabe äusserst complicirt sind. Die Anfangsintensität wächst nur bis zu einer Grenze proportional der erregenden Inten-

1) Bezogen von Leppin u. Masche, Berlin S.O. Engelufer 17.

2) Ph. Lenard and V. Klatt. Drude's Ann. **15**. p. 279 ff. (1904).

sität, dann langsamer, und erreicht ein Maximum; es tritt eine Sättigung ein, bei der die Veränderung im phosphorescirenden Körper, welcher Art sie auch sein mag, so gross geworden ist, dass die gleichzeitig stattfindende Rückwandlung der Erregung das Gleichgewicht hält. Aber auch bei gleicher Anfangsintensität verhält sich der Körper noch nicht immer gleich; offenbar kommt es nicht nur auf die Intensität, sondern auch auf die Dauer der Erregung an. Man könnte sich etwa denken, dass bei schwacher Erregung zuerst nur die Oberfläche modificirt wird, bei längerer Erregung aber die Wirkung mehr in die Tiefe dringt, so dass eine grössere Energiemenge aufgespeichert wird. Dann würde von der Intensität der Erregung namentlich die Amplitude der emittirenden Theilchen, von der Dauer der Erregung ihre Anzahl abhängen. Man kann dann ferner annehmen, um die Resultate von Micheli und von Nichols und Merritt zu erklären, dass die Energie der inneren Theilchen allmählich an die Oberfläche gelangt, so dass diese desto länger strahlt, je tiefer die Wirkung eingedrungen ist.

Ein einigermaassen passendes Bild kann etwa ein Körper geben, der erhitzt wird und dann strahlt; wir können ihn oberflächlich auf die Temperatur von etwa 100° bringen, oder ihn länger erhitzen, so dass die Wärme tiefer und tiefer eindringt. Dann wird im ersten Moment die Strahlung die gleiche sein, das Abklingen aber ganz verschieden verlaufen.

Auch das Gesetz des Abklingens ist noch nicht gefunden. Die drei aufgestellten und mehr oder weniger durch theoretische Anschauungen begründeten Gesetze: $i = i_0 e^{-at}$, $it = \text{Const}$, $\sqrt{i}\,(a + bt) = 1$, erweisen sich in einzelnen Fällen angenähert richtig, oder für gewisse Zeiten des Abklingens. Aber eine allgemein gültige Formel ist auch nicht gefunden, und wie gering die Kenntnisse bisher sind, wird klar, wenn man bedenkt, dass für eine Untersuchung des sehr starken Einflusses der Temperatur auf das Abklingen noch nicht einmal die ersten Anfänge gemacht sind. Es ist klar, dass eine wirkliche Einsicht in die Intensitätsverhältnisse nur gewonnen werden kann, wenn man dazu übergeht, das Verhalten einzelner Banden zu studieren; das Verhalten des Gesammtlichtes ist viel zu complicirt, da es sich aus mehreren Bändern zusammensetzt, von denen jedes sich anders verhält. Bei jedem ist auch noch An- und Abklingen, sowie Intensität eine Funktion der Temperatur, der Dauer und Stärke der Erregung.

FUENFTER ABSCHNITT.

Einfluss der Temperatur auf die Phosphorescenz.

484. Die Phosphorescenzerscheinungen werden nach verschiedenen Richtungen hin von der Temperatur stark beeinflusst. Ich will hier nicht von den verschiedenen Eigenschaften sprechen, welche die Phosphore durch

die Temperatur bei ihrer Herstellung erhalten. Es ist schon an vielen Stellen erwähnt, dass je nach der Dauer und Höhe der Calcinationstemperatur die Phosphore gut oder schlecht werden, in verschiedenen Farben leuchten u. s. w. Wir haben es dabei wahrscheinlich wesentlich mit chemischen Processen zu thun; z. B. hängt davon mit die Menge des Sulfides ab, welche aus dem Sulfat gebildet wird; ferner können einzelne Metalle verdampfen; wenn es sich, wie Lenard und Klatt meinen, auch um Lösung der Sulfide in dem schmelzbaren Zusatz handelt, wird dieser Process je nach der Temperatur verschieden ausfallen, u. s. w. So können wir kurz sagen, bei verschiedener Calcinationstemperatur erhalten wir verschiedene Phosphore. — Aber im Allgemeinen wissen wir nichts Genaueres über die Vorgänge, wir müssen rein empirisch ausprobiren, welche Temperaturverhältnisse am günstigsten sind. So lässt sich über diesen Einfluss nichts Einheitliches aussagen. Dass man früher, und auch noch bis jetzt [1]) angenommen hat, es handle sich um physikalische Aenderungen, anderen Molecularbau oder andere moleculare Complexe, ist auch schon vielfach erwähnt.

Wenn wir diesen Einfluss auf die Phosphore bei Seite lassen, und uns zu den Einflüssen auf die Phosphorescenz wenden, so finden wir deren eine ganze Anzahl. Das Richtigste wäre wohl, die Phosphore bei verschiedenen Temperaturen derart zu untersuchen, dass man jede Temperatur bei Erregung und Emission constant hält; allein nur sehr wenige Versuche sind so angestellt; die meisten bestrahlen bei einer Temperatur, lassen die Emission bei anderer oder anderen vor sich gehen. In diesem Sinne kann man alle Versuche über Thermophosphorescenz hierher rechnen.

Bei derartigen Versuchen findet man, dass sowohl die Quantität des emittirten Lichtes, also Intensität und Dauer des Nachleuchtens, von der Temperatur abhängt, als auch die Qualität, die Farbe des Lichtes. Diese beiden Wirkungen will ich getrennt besprechen.

1. Einfluss der Temperatur auf die Quantität des Lichtes.

485. Schon in den ältesten Arbeiten über künstliche Phosphore findet man die Angabe, dass man nach Calcination die Leuchtsteine sich abkühlen lassen müsse, ehe man sie erregt; ebenso hatten die vielfachen Versuche über Thermophosphorescenz gezeigt, dass Erwärmen leuchtender oder wenigstens belichteter Steine schnell das aufgespeicherte Licht austreibt. Aber es scheint erst Osann [2]) deutlich ausgesprochen zu haben, dass bei hoher Temperatur die Phosphore kein Licht aufnehmen.

---

1) Siehe z. B. F. L. O. Wadsworth, Note on the preparation of phosphorescent barium sulphide. Astrophys. J. **4**. p. 308—309 (1896).

2) H. Osann, Ueber einige neue Lichtsauger von vorzüglicher Stärke. Kastner Arch. f. d. ges. Naturlehre **5**. p. 88—107 (1825).

Die ersten Versuche mit niedrigeren Temperaturen hat wohl Grotthuss[1]) gemacht. Er findet, dass, wenn man von zwei Chlorophanen den einen bei — 25°, den andern bei + 25° in gleicher Weise errege, dann beide bei derselben höheren Temperatur ausstrahlen lasse, der erstere viel stärker leuchte. Daher sagt er, Kälte begünstigt das Lichteinsaugen, Wärme das Ausströmen. — E. Becquerel[2]) belichtet zwei Proben Canton'schen Phosphors gleichzeitig bei — 20° und bei Zimmertemperatur, und hält sie auf diesen Temperaturen. Sie leuchten gleich stark und gleich lange; haben sie aber aufgehört zu leuchten, so kann man von der kalt belichteten Probe neues Licht erhalten, wenn man sie auf Zimmertemperatur erwärmt. So gelangt Becquerel zum Ausspruch, ein Phosphor sei desto erregbarer, je niedriger seine Temperatur sei. Auch in seinen späteren ausführlichen Arbeiten macht E. Becquerel einige Bemerkungen; so findet er[3]), dass ein roth leuchtendes *Ca*-Sulfid bei — 20° am hellsten leuchtet, ein grün phosphorescirendes dagegen bei + 100° heller sei als bei + 20°. Jeder Körper zeige seine besonderen Eigenschaften. „En général, à basse température, les substances reçoivent presque toutes une somme d'action plus grande de la part de la lumière, et ensuite elles luisent pendant plus longtemps; la durée de l'émission est donc moindre à mesure que la température est plus élevée."

Becquerel[4]) gelangt durch seine Untersuchungen zu der Annahme, „que les corps soumis à l'action de la lumière reçoivent une certaine somme d'action qui est toujours la même pour le même corps et pour une température determinée, et qu'une fois placés dans l'obscurité la quantité de lumière correspondante à cette somme d'action est émise, soit lentement dans les conditions ordinaires soit rapidement par une élévation de température ou par l'action des rayòns les moins réfrangibles."

486. Es folgt nun eine lange Pause in der Untersuchung des Einflusses der Temperatur. Erst Bardetscher[5]) nimmt sie in einer mir nicht zugänglichen Publication wieder auf. Er findet, dass verschiedene künstliche Phosphore, die nach der Belichtung 1—2½ Monate im Dunkeln gelegen hatten, durch Erwärmung zur Emission gebracht werden können, die desto heller ist, je höher die Temperatur ist, aber auch desto kürzere Zeit andauert. So leuchtete ein Phosphor bei 97° 34 Stunden lang, bei 150° 26 Stunden, bei 245° 3 Stunden; ein anderer bei denselben Temperaturen: 5 Stunden, 10 Mi-

1) Th. v. Grotthuss, Ueber einen neuen Lichtsauger nebst einigen allgemeinen Betrachtungen über die Phosphorescenz und die Farben. Schweigger J. **14**. p. 133—192 (1815).

2) E. Becquerel, C. R. **8**. p. 493—497 (1839); siehe auch Arch. du Muséum d'hist. nat. **1**. p. 215—241 (1839).

3) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 5—119 (1859), siehe p. 107.

4) E. Becquerel, ibid p. 17.

5) G. A. Bardetscher, Ueber den Einfluss der Temperatur auf Phosphorenzerscheinungen. Dissert. Bern 1889*; Mitth. d. naturf. Ges. Bern 1888. p. 75—108*; Beiblätter **16** p. 742—744 (1892).

nuten, 5 Minuten. Aber schliesslich erfolgt ein definitives Erlöschen bei Temperaturen, die zwischen 300 und 400° liegen.

Pictet[1]) kühlt leuchtende Phosphore plötzlich auf — 100° ab; dann verschwindet das Licht augenblicklich; bei nachträglichem langsamem Erwärmen erscheint es aber wieder. Genauere Beobachtungen durch Eintauchen in gekühlten Alcohol zeigen, dass die Temperatur des Auslöschens zwischen — 60° und 70° liegt.[2])

Dewar[3]) giebt für das Verlöschen der *Ca*-Sulfide die Temperatur von — 80° an, aber er findet die interessante Thatsache, dass sie bei noch tieferen Temperaturen zwar nicht emittiren, wohl aber Licht aufnehmen können. Belichtet man eine nichtleuchtende Schicht, die durch flüssige Luft abgekühlt ist, und erwärmt sie dann, so phosphorescirt sie. Während so die *Ca*-Sulfide bei — 180° nicht emittiren können, giebt es zahllose andere Substanzen, die erst dabei zu Phosphoren werden, oder viel stärker phosphoresciren, als bei gewöhnlicher Temperatur. Letzteres zeigen z. B. Gelatine, Celluloid, Paraffin, Elfenbein, Horn, Kautschuk. Die Alkaloide, welche bei gewöhnlicher Temperatur fluoresciren, werden hier zu Phosphoren, ebenso die Kohlenwasserstoffe, Alcohole, Säuren, die meisten farblosen Salze u. s. w. Die meisten Körper, welche eine Ketogruppe enthalten, phosphoresciren gut; unter den Platindoppelsalzen zeichnet sich das Ammoniumplatincyanür aus, namentlich wenn man es nach der Bestrahlung bei niedriger Temperatur erwärmt. Unter den organischen Körpern seien als besonders gute Phosphore noch genannt: Acetophenon, Benzophenon, Asparagin, Hippursäure, Phtalsäureanhydrid, Harnstoff, Kreatin, Urethan, Succinimid, Triphenylmethan, Diphenyl, Salicylsäure, Glycogen, Eierschalen, Federn u. s. w.

487. Wiedemann und Schmidt[4]) untersuchen zunächst den Einfluss hoher Temperaturen: Eosin in fester Gelatine phosphorescirt bei gewöhnlicher Temperatur; bei höherer wird das Nachleuchten (es wird mit Kathodenstrahlen erregt) immer kürzer, bei 140° verschwindet es, der Körper hat sich in einen fluorescirenden umgewandelt. — Glas phosphorescirt grün bis zu 180°, die grüne Fluorescenz verschwindet bei 200°, um einer blauen Platz zu machen. Auch verschiedene Sulfidphosphore zeigen dieselbe Erscheinung, dass bei Temperatur zwischen 180° und 250° die Phosphorescenz verschwindet, nicht aber

---

1) R. Pictet, Recherches expérimentales sur l'influence des basses températures sur les phénomènes de phosphorescence. C. R. **119**. p. 527—529 (1894); R. Pictet u. M. Altschul, Ueber das Verhalten der Phosphorescenzerscheinungen bei sehr tiefen Temperaturen. Zs. f. physik. Chem. **15**. p. 386—388 (1894).

2) Lenard und Klatt bestreiten die Richtigkeit dieser Angabe. Drude's Ann. **15**. p. 453 (1904).

3) J. Dewar, Phosphorescence and photographic action at the temperature of boiling liquid air. Chem. News **70**. p. 252—253 (1894).

4) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).

die Fluorescenz, die theils dieselbe Farbe hat, wie das Phosphorescenzlicht, theils andere. — Dem entspricht das Resultat, dass bei Abkühlung auf — 80° fast immer die Dauer des Nachleuchtens zunimmt.

Die maximale Intensität des Phosphorescenzlichtes bei verschiedenen Temperaturen misst Cusack[1]; für ein *Sr*-Sulfid findet sich das Maximum bei + 30°, für ein *Ca*-Sulfid bei + 130°.

Die Gebrüder Lumière[2]) kühlen die Körper in flüssiger Luft auf — 100° ab. Leuchteten die Körper beim Eintauchen, so verschwindet das Licht bei Temperaturen, die desto tiefer liegen, je heller das Leuchten, d. h. je stärker die Erregung war. Wenn man dagegen die Sulfide bei der niedrigen Temperatur belichtet, z. B. durch Magnesiumlicht, so phosphoresciren sie bei jeder Temperaturerhöhung, z. B. schon bei Erwärmen auf — 180°, wenn sie bei — 190° belichtet waren. Die stärksten Phosphorescenzen erhält man, wenn man die Körper bei tiefer Temperatur bestrahlt und dann rasch erwärmt. Man kann so Substanzen phosphoresciren sehen, deren Nachleuchten unter gewöhnlichen Verhältnissen so kurz ist, dass man nur mit Hülfe des Phosphoroscops die Phosphorescenz erkennt, z. B. Uransalze, Platindoppelcyanüre, Glas Papier. — Im Uebrigen wirken alle Strahlen bei —190° in derselben Weise, wie bei + 150°, z. B. löschen die langen Wellen auch hier die Phosphorescenz aus.

Auch Trowbridge[3]) macht Versuche mit flüssiger Luft, die nach Dewar und Lumière nichts Neues geben.

488. Recht interessante Versuche macht Micheli[4]). Er misst das Abklingen von Phosphoren, die bei verschiedenen Temperaturen belichtet und constant auf derselben Temperatur erhalten werden. So findet sich z. B. für Balmain'sche Farbe:

Beobachtungstemperatur	— 21°	0°	+ 18°	100°
Anfangshelligkeit	0.78	1.63	2.10	3.40
Dauer der messbaren Phosphorescenz in Minuten	10	16	19	9

Ebenso findet sich für zwei andere Calciumsulfide:

Temperatur	— 21°	0°	+ 100°	— 21°	0°	100°
Helligkeit	1.10	2.56	0.22	2.53	4.40	5.20
Dauer	7	15	1	20	24	11

1) R. Cusack, Effect of change in temperature on phosphorescent substances. Nat. **56**. p. 102 (1897).

2) A. et L. Lumière, Influence des températures très basses sur la phosphorescence. C. R. **128**. p. 549—552 (1899).

3) C. C. Trowbridge, Phosphorescent substances at liquid-air temperatures. Science (2) **10**. p. 245—249 (1899).

4) F. J. Micheli, Influence de la température sur la lumière émise par les corps phosphorescents. Arch. sc. phys. et nat. (4) **12**. p. 5—34 (1901).

Construirt man die Abklingungscurven, so lässt sich daraus das gesammte, bei der constant gehaltenen Temperatur ausgestrahlte Licht $Q = \int_0^t i\,dt$ berechnen. So ergiebt sich für das erste Sulfid:

t	— 21°	0°	18°	100°
Q	2.95	6.29	9.62	9.51

Man sieht, dass die Zahlen erst wachsen, dann abnehmen; in der That muss bei noch höherer Temperatur Q gleich 0 werden, da die Phosphorescenz dann aufhört.

Aber Q stellt nicht die ganze Lichtmenge dar, welche der Phosphor bei der betreffenden Temperatur aufgespeichert hat; denn wenn wir ihn, nachdem das Licht verschwunden ist, erwärmen, giebt er neues Licht aus. Um die gesammte aufgespeicherte Lichtmenge Q_1 zu erhalten, verfährt Micheli so, dass er den Körper belichtet bei irgend einer Temperatur, dann das Abklingen photometrisch verfolgt, während der Körper langsam erwärmt wird bis zu einer Temperatur, bei welcher alle Phosphorescenz aufhört. Dabei ergiebt sich folgende Tabelle, in welcher über den Columnen die Temperatur angegeben ist, bei welcher die Belichtung stattfand:

Zeit in Min.	100°	32°	18°	0°	— 21°	— 79°	— 188°
1	4.20	3.50	2.90	2.90	2.45	—	—
2	2.40	2.20	1.40	2.10	1.77	0.48	—
3	1.50	1.48	1.19	1.35	1.43	0.60	0.24
4	1.00	1.13	1.09	1.05	1.34	0.70	0.26
5	0.76	0.98	1.07	1.01	1.34	0.72	0.28
6	0.60	1.02	1.24	1.11	1.34	0.76	0.30
8	0.43	1.18	1.52	1.15	1.52	0.88	0.36
10	0.34	1.28	1.78	1.43	1.73	1.22	0.42
12	0.26	1.09	1.76	1.64	1.70	1.39	0.49
14	0.20	0.97	1.55	1.79	1.49	1.35	0.56
16	0.18	0.85	1.35	1.33	1.22	1.08	0.62
18	0.16	0.76	0.78	0.99	0.93	0.85	0.70
20	—	0.68	0.57	0.85	0.77	0.64	0.78
22	—	0.55	0.40	0.62	0.72	0.46	0.70
24	—	0.37	0.31	0.48	0.63	0.36	0.56
26	—	0.30	0.23	0.43	0.53	0.28	0.46
28	—	0.24	0.19	0.30	0.41	0.26	0.40
30	—	0.21	0.15	0.18	0.25	0.23	0.38
32	—	0.15	0.14	0.16	0.21	0.19	0.34
34	—	—	—	—	0.19	0.16	0.31
36	—	—	—	—	—	0.14	0.28
38	—	—	—	—	—	—	0.25
40	—	—	—	—	—	—	0.20
42	—	—	—	—	—	—	0.15
Q_1	19.43	31.73	32.22	33.56	36.08	22.62	17.51

Unter den Spalten steht die daraus berechnete Lichtmenge Q_1; man sieht, dass sie ein Maximum bei — 21° erreicht, während das Maximum von Q zwischen + 18° und + 100° lag.

Zu diesen Beobachtungen möchte ich bemerken, dass mir ihre Bedeutung nicht sicher zu sein scheint. Es müsste erst bewiesen werden, dass die ausgesandte Lichtmenge unabhängig von der Art des Erwärmens ist. Diese Rechnung setzt voraus, dass ein Phosphor bei bestimmter Temperatur ein bestimmtes Quantum Energie aufnimmt, welches er unter allen Umständen nur als Licht wieder abgiebt. Es wäre sehr interessant, wenn das bewiesen werden könnte; es ist auch nicht unmöglich, dass es richtig ist, aber sehr wahrscheinlich ist es nicht. Man weiss, dass ein belichteter Phosphor noch sehr lange die Fähigkeit behält, zu thermophosphoresciren, einige Monate, vielleicht Jahre; aber je länger man nach der Belichtung wartet, desto schwächer wird die Thermophosphorescenz und verschwindet schliesslich ganz. Man kann freilich annehmen, dass in der langen Zwischenzeit die aufgenommene Energie doch als Licht fortgeht, nur mit unwahrnehmbarer Intensität; aber ebensogut ist es möglich, dass die Aenderungen, welche in dem Körper durch Belichtung eingetreten sind, bei ausserordentlich langsamer Rückwandlung die aufgenommene Energie in einer anderen Form abgeben. Diese Frage müsste entschieden werden, bevor man den Zahlen die Bedeutung geben kann, die Micheli ihnen beilegt.

Noch aus einem anderen Grunde sind die Beobachtungen nicht ganz einwandsfrei: das Licht ist nicht homogen, sondern besteht aus verschiedenen Banden, welche bei verschiedenen Temperaturen stark oder schwach werden, in verschiedener Weise abklingen. Dadurch werden die Verhältnisse offenbar sehr viel complicirter, man müsste eigentlich jede Bande einzeln untersuchen.

Trotz dieser Einwendungen gehört die Arbeit von Micheli zu den interessantesten, welche über den Einfluss der Temperatur gemacht worden sind.

489. Einige Bemerkungen findet man in einer langen Abhandlung von Le Bon[1]. Neben einer Anzahl hübscher Versuche enthält aber die Arbeit so viele irrthümliche Auffassungen, dass ich nicht näher darauf eingehe. So behauptet er, da die Ausstrahlung von der Temperatur abhänge, habe es keinen Sinn, die Form von Abklingungscurven zu untersuchen. Er spricht ferner viel von unsichtbarer Phosphorescenz, die vor und nach der eigentlichen Phosphorescenz vorhanden sei, und durch ultrarothe Strahlen in sichtbare Phosphorescenz verwandelt werde. Das sei keine Wärmewirkung; denn wenn man die Strahlen einer Petroleumlampe durch einen Ebonitschirm auf Zinkblende fallen lasse, werde der leuchtende Schirm ausgelöscht, wenn man aber die Blende einem 100° heissen Metallblech nähern, werde sie heller. Hier, wie in anderen

1) G. Le Bon, Les formes diverses de phosphorescence. Rev. scientif. (4) **14** p. 289—305, 327—341 (1900); siehe auch C. R. **130**. p. 891—894 (1900).

Fällen, hält Le Bon offenbar Wärmestrahlung und Wärmeleitung nicht auseinander.

Schmauss[1]) erwähnt, dass Balmain'sche Leuchtfarbe bei + 70° am hellsten leuchte; bei einem andern Sulfid war bei 80° das Roth in maximaler Stärke, bei 120° das Blau, bei 180° das Grün. Eierschalen phosphoresciren nur bei sehr tiefer Temperatur.

490. Dewar[2]) hatte beobachtet, dass Urannitrat leuchtet, wenn man es in flüssige Luft taucht. Becquerel[3]) fügt hinzu, dass die Platincyanüre das Gleiche zeigen. Das Licht verschwindet, sobald die Temperatur constant geworden, tritt wieder auf, wenn man die Krystalle erwärmt. Das Licht ist intermittirend, funkenartig. Auch in kaltem Zustand gerieben, leuchten die Krystalle stark. Dewar und Becquerel meinen, es handle sich um electrische Phänomene. — Auch Precht[4]) beschäftigt sich mit dieser Erscheinung; er bemerkt, dass das Salz gleichzeitig springt und knistert, dass es sich also um Triboluminescenz handle. Neben dem dabei auftretenden funkelnden Lichte sei aber auch gewöhnliche Phosphorescenz vorhanden, die man sichtbar machen könne, wenn man die Krystalle fein pulvert. Dann tritt kurz vor Erreichen der Temperatur der flüssigen Luft maximale Helligkeit ein, das Licht verschwindet aber bei — 193°. — Ebenso verhalten sich Uransulfat, Uranylfluorid, Baryum- und Calcium-Platincyanür, Pentadecylparatolylketon. Auch Eis zeigt in flüssige Luft getaucht Springen und Licht, bei — 20° zerbrochen, giebt es noch keine Tribophosphorescenz.

Leuchten beim Abkühlen und Erwärmen hat Le Bon auch für Chininsulfat bemerkt; Gates[5]) bestätigt das[6]).

491. Nichols und Merritt[7]) untersuchen sehr zahlreiche Substanzen auf den Einfluss der Temperatur flüssiger Luft. Die Substanzen werden mit flüssiger Luft übergossen, durch Magnesiumfunken bestrahlt, dann bei steigender Temperatur die Phosphorescenz beobachtet. Sie finden, dass bei vielen Körpern, namentlich organischen, die Phosphorescenz mit sinkender Temperatur wächst oder überhaupt erst auftritt. Bei den Sulfiden nimmt die Phosphorescenzfähigkeit mit sinkender Temperatur ab, bei einigen Körpern ist die Temperatur ohne Einfluss. Manchmal zeigen die Körper fest und in gefrorener Lösung verschiedenes Verhalten, auch das Lösungsmittel ist von Einfluss. So leuchtet

---

1) A. Schmauss, Ueber die Phosphorescenz unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen und von ultraviolettem Lichte. Physik. Zs. **3**. p. 85—87 (1901).

2) J. Dewar, Bakerian lecture. Proc. Roy. Soc. **68**. p. 360—366 (1901).

3) H. Becquerel, Sur quelques observations faites avec l'uranium à de très basses températures. C. R. **133**. p. 199—202 (1901).

4) J. Precht, Luminescenz bei tiefen Temperaturen. Physik. Zs. **3**. p. 457—459 (1902).

5) F. Cook Gates, On the nature of certain radiations from the sulphate of quinine. Physic. Rev. **18**. p. 135—145 (1904).

6) Nach Kalähne (Drude's Ann. **18**. p. 450—472, 1905) ist die Lichtemission verbunden mit Aufnahme und Abgabe von Wasser.

7) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. Physic. Rev. **18**. p. 355—365 (1904); siehe auch ibid. p. 120—122.

festes Fluorescin nicht bei tiefer Temperatur; eine alcalisch-wässerige Lösung leuchtet, solange sie flüssig ist, eine alcalisch-alcoholische dagegen auch in gefrorenem Zustand. In sehr vielen Fällen sieht man, wie bei steigender Temperatur die Farbe des Phosphorescenzlichtes sich ändert.

Auch in der grossen Arbeit von Lenard und Klatt[1]) sind natürlich die Temperatureinflüsse untersucht. Allein, da hier spectrale Zerlegung des Phosphorescenzlichtes angewandt wird, beziehen sich die Angaben im Wesentlichen auf die einzelnen Banden und deren Aenderung; sie sollen daher an anderer Stelle besprochen werden. Sie beobachten auch die allgemeine Erscheinung, dass ein leuchtender Phosphor beim Abkühlen dunkler, beim Erwärmen heller wird. „Das Aufleuchten beim Erhitzen ist nicht als eine besondere Art der Erregung des Phosphors durch Wärmezufuhr aufzufassen, sondern als eine durch Herbeiführung geeigneter Temperatur ausgelöste Verausgabung aufgespeichert gewesener Erregung."

Dass die höhere Temperatur schnellere Ausgabe bedingt, zeigt auch Dufour[2]): er überzieht zwei Thermometerkugeln mit Calciumsulfid, belichtet sie zusammen bei 12°, erwärmt dann die eine durch Annäherung an einen heissen Körper auf 28°. Sie leuchtet jetzt viel heller. Kühlt man sie dann ab, so ist sie bei 20° so hell, wie die andere, bei 16° schon dunkler. Das zur Verfügung stehende Licht ist also bei der höheren Temperatur viel schneller ausgegeben worden. Den umgekehrten Versuch macht Le Roux[3]): er belichtet zwei Röhrchen mit Calciumsulfid gleichzeitig, taucht dann das erste in flüssige Luft, wodurch das Leuchten verschwindet. Zieht er es nach einiger Zeit heraus und bringt es auf die Temperatur des zweiten, so leuchtet es nun heller als dieses, da es in der Zwischenzeit kein Licht ausgegeben hat. Wird aber das erste Röhrchen bei niedriger Temperatur belichtet, dann erwärmt, so leuchtet es ganz ebenso hell, wie das zweite. Le Roux schliesst daraus, die Temperatur beeinflusse nur die Lichtausgabe, nicht die Lichtaufnahme, — was offenbar unrichtig ist, wie namentlich die Versuche von Micheli zeigen.

492. Fassen wir alle in diesem Abschnitt besprochenen Erscheinungen zusammen, so kann man sich folgendes, freilich nur sehr rohe Bild der Erscheinungen machen: Belichten wir oder erregen anderweitig einen Phosphor, so entnimmt er dem Lichte ein gewisses Quantum von Energie. Wie gross dieses Quantum ist, das hängt von der Temperatur ab; es scheint, dass für alle Körper mit sinkender Temperatur das Quantum bis zu einem Maximum wächst, dann wieder abnimmt, aber die günstigste Temperatur kann für verschiedene Körper sehr verschieden tief sein. Mit der Aufnahme von Energie geht eine Ausgabe solcher in Gestalt von Licht Hand in Hand. Die Stärke

---

1) Ph. Lenard u. V. Klatt, Ueber die Erdalcaliphosphore. Drude's Ann. **15**. p. 225—282, 425—484, 633—672 (1904).

2) H. Dufour, Arch. sc. phys. et nat. (4) **18**. p. 201—203 (1904).

3) F. P. Le Roux, De l'action des très basses températures sur la phosphorescence de certains sulfures. C. R. **140**. p. 84—85, 239—241 (1905).

dieser Ausgabe ist ebenfalls Function der Temperatur, sie nimmt mit sinkender Temperatur ab. Wenn wir nun einen Körper belichten, so stellt sich bald ein Gleichgewichtszustand zwischen Einnahme und Ausgabe her, der Phosphor erreicht maximale Phosphorescenz; lässt man die Einnahme aufhören, so tritt das Abklingen ein, welches schliesslich unendlich langsam wird, so dass der Phosphor noch ein Quantum Energie lange Zeit behält. Erhöhen wir jetzt seine Temperatur, so wächst die Stärke der Ausgabe, und wir erhalten sichtbares Licht, verringern wir die Temperatur, so nimmt die Ausgabe ab, der Phosphor wird dunkler.

Es giebt Körper, für welche bei gewöhnlicher Temperatur die Ausgabe von Energie erheblich schneller vor sich geht, als die Einnahme; dann kann der Körper nichts aufspeichern, wir nennen ihn fluorescirend. Wenn wir die Temperatur verringern, wird die Aufnahme zunehmen, die Abgabe verzögert werden, der Körper verwandelt sich in einen phosphorescirenden. Umgekehrt wird es durch Steigerung der Temperatur möglich sein, die Aufnahme zu schwächen, die Ausgabe zu vermehren, — der phosphorescirende Körper verwandelt sich in einen fluorescirenden.

Alle diese Anschauungen werden durch Beobachtungen bestätigt; wie weit sie indess allgemein gültig sind, ist unbekannt.

2. Einfluss der Temperatur auf die Qualität des Lichtes.

493. Die Farbe des Phosphorescenzlichtes ändert sich häufig mit der Temperatur; das heisst nichts anderes, als das Spectrum des Lichtes ändert sich. Ein wirklicher Einblick ist daher nur möglich, wenn man das Verhalten der einzelnen Bänder untersucht, aus welchen sich das Spectrum zusammensetzt. Das ist indessen bei den älteren Angaben nie, bei den neueren nur sehr selten geschehen.

In seinen umfassenden Untersuchungen ist E. Becquerel[1]) wiederholt auf solche Fälle gestossen. Als auffallendstes Beispiel führt er ein Strontiumsulfid an, welches bei —20° dunkelviolett leuchtet, bei +20° blauviolett, bei 40° hellblau, bei 70° grün, bei 90° gelbgrün, bei 100° gelb, bei 200° orangefarbig; daneben führt er noch andere Beispiele mit geringer Veränderung an. Auch Bardetscher[2]) giebt eine solche Liste, ebenso Wiedemann und Schmidt[3]). Diese glauben zu finden, „dass die Farbe sich meist so ändert, dass zu den bei den niederen Temperaturen vorhandenen Strahlen bei höheren Temperaturen brechbarere hinzutreten", doch sind viele Ausnahmen vorhanden. Nichols und Merritt[4]) nennen auch zahlreiche organische Körper, deren Farbe mit der Temperatur variabel ist.

---

1) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 5—119 (1859). Siehe p. 103.
2) G. A. Bradetscher, Beibl. **16**. p. 742—744 (1892).
3) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).
4) E. L. Nichols and E. Merritt, Phys. Rev. **18**. p. 355—365 (1904).

494. Alle diese Angaben haben indessen wenig Interesse, seit wir durch die Abhandlung von Lenard und Klatt[1]) Genaueres über das Verhalten der einzelnen Banden wissen. In ihrer Abhandlung untersuchen sie die Farbe der Sulfide von *Ca* mit *Cu*, *Pb*, *Mn*, *Ni*, *Bi*, *Sb*, von *Sr* mit *Cu*, *Pb*, *Ag*, *Zn*, *Mn*, *Bi*, von *Ba* mit *Cu*, *Pb*, *Bi*; sie geben die Farben und Intensitäten des Phosphorescenzlichtes bei —180°, —45°, 17°, 200°, 300°, 400° in zahlreichen Tabellen an. Das Licht setzt sich in jedem Fall aus mehreren Banden zusammen, deren Intensität von der Temperatur abhängt. Dabei zeigt sich, dass einzelne Banden nur bei tiefer Temperatur stark werden („Kältebanden"), andere nur bei hoher Temperatur („Hitzebanden"); wieder andere sind bei mittleren Temperaturen am stärksten, oder sie werden von der Temperatur wenig beeinflusst. Endlich giebt es Banden, die sowohl bei tiefer als bei hoher Temperatur stark sind, bei mittlerer Temperatur schwach.

Prüft man das Phosphorescenzlicht nicht nur während der Bestrahlung, sondern auch nach deren Aufhören, beim Abklingen, so findet man auch hier einen starken Einfluss der Temperatur. Es scheint, dass jede einzelne Bande bei sehr tiefer Temperatur ausserordentlich schnell abklingt („Momentanbande"), bei einer für jede Bande bestimmten höheren Temperatur langsam („Dauerbande"), um endlich bei höherer Temperatur wieder Momentanbande zu werden. Lenard und Klatt unterscheiden danach drei Zustände jeder Bande: Kältezustand oder unteren Momentanzustand, Dauerzustand, Hitzezustand oder oberen Momentanzustand. Nimmt man noch hinzu, dass das Auftreten der möglichen Banden auch von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig ist, so erkennt man, wie ausserordentlich complicirt die Verhältnisse liegen, und wie verschiedenartig je nach den Bedingungen das Spectrum desselben Phosphors ausfallen kann. Auf die spectralen Verhältnisse will ich hier nicht näher eingehen.

494 A. Aeusserst interessante Thatsachen hat in allerneuester Zeit H. Becquerel gefunden, welche ich noch während des Druckes dieses Bandes nachtragen kann. Bekanntlich hat er früher gefunden, dass die Absorptionsbanden der Uranylsalze eine Fortsetzung der Phosphorescenzbanden bilden. Nachdem nun J. Becquerel beobachtet, dass bei manchen Krystallen die breiten Absorptionsbänder bei tiefer Temperatur in viele scharfe Linien zerfallen, vermuthet H. Becquerel[2]) Aehnliches bei den Phosphorescenzbanden zu finden; das bestätigt sich in der That, wie Tabellen für Uranylnitrat, das Doppelsulfat von *U* und *K*, das Doppelchlorür von *U* und *K* beweisen. Für den ersten dieser Körper lautet die Tabelle nach angenäherten Messungen:

1) Ph. Lenard und V. Klatt, Drude's Ann. **15**. p. 225—282, 425—484, 633—672 (1904).

2) H. Becquerel, Phosphorescence des sels d'uranyle dans l'air liquide. C. R. **144**. p. 459—462 (1907).

Gewöhnl. Temp.	Temp. d. flüss. Luft	Gewöhnl. Temp.	Temp. d. flüss. Luft
621—615	636 Spur	536—528	5327—5320 sehr stark
	6175—6165 stark		5303—5292 sehr stark
	6145—6127		5272
	6104		524
	6055—6045		519
594—584	5860—5853 sehr stark		5137
	5837—583 sehr stark	512—506	5115
	5782		5097—509 sehr stark
	5707		5074—507 sehr stark
	563		5018
	560		4975
563—555	5585—5575 sehr stark		4925
	5558—5548 sehr stark	4893—4855	4903—4896 stark
	549		
	5435		
	5375		

Ich verdanke Herrn H. Becquerel Photographien der Spectra, nach welchen die Fig. 91 möglichst genau gezeichnet ist. Oben sieht man, — zwischen zwei Streifen mit dem Eisenspectrum, — das besonders intensive Spectrum des Doppelsulfats von Uran und Ammoniak bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die Erregung fand im Phosphoroscop durch das Licht einer Bogenlampe statt, welches durch eine Kupfersulfatlösung geht. Das zweite Spectrum rührt vom Doppelsulfat von *U* und *K* her, bei der Temperatur der flüssigen Luft, das dritte von demselben Körper bei gewöhnlicher Temperatur. Die beiden letzten Spectra zeigen die Auflösung in schärfere Banden; ferner ergiebt sich, dass bei tiefer Temperatur die Banden nach kurzen Wellenlängen verschoben sind.

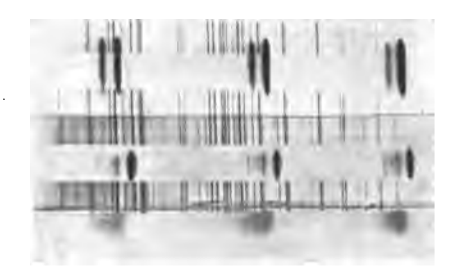


Fig. 91.

Becquerel hebt hervor, dass alle Bänder eines Stoffes sich in der gleichen Weise ändern, ein Beweis, dass die Emission und Absorption aller Banden den gleichen Ursprung hat. Anders ist es bei festen Lösungen, z. B. Chlorophan und Leucophan, deren Bänder verschiedenen Zusätzen angehören und durch die tiefe Temperatur verschieden beeinflusst werden.

In einer zweiten Abhandlung theilt Becquerel[1]) mit, dass das Licht der Uranbanden polarisirt sei, verschieden für verschiedene Banden. Dann

1) H. Becquerel, Contribution à l'étude de la phosphorescence. C. R. **144.** p. 671 bis 677 (1907).

untersucht er den Einfluss tiefer Temperatur auf andere Körper; meist wird das im Allgemeinen continuirliche Spectrum erheblich geschwächt, Banden werden schmäler, oder es treten andere Veränderungen auf. Rubin zeigt bei gewöhnlicher Temperatur: α 705, β 697 und Gruppe 676—657; in flüssiger Luft verschwindet letztere, β wird schmaler, α heller und breiter. Bei *Mn*-haltigem Isländer Spath sieht man gewöhnlich ein Band 668—552, welches sich in flüssiger Luft auf 656—590, Max. 636—615, zusammenzieht.

Es sei hier noch eine Notiz von Geiger[1]) erwähnt, der die Phosphorescenz (der Autor sagt Fluorescenz) von Uranglas, Fluorescin und Eosin in Gelatine bei höheren Temperaturen spectralphotometrisch misst. Er findet, dass mit steigender Temperatur die Intensität jeder Wellenlänge abnimmt. Das Phosphorescenzmaximum verschiebt sich nicht, aber die Intensität der Theile mit schwacher Phosphorescenz nimmt stärker ab, als die der helleren Theile. Daraus wäre zu schliessen, dass für diese Körper die Banden mit steigender Temperatur schärfer werden.

SECHSTER ABSCHNITT.

Chemische Zusammensetzung der Phosphore.

495. Seit wir wissen, dass der Bologneser Stein Schwerspath ist, d. h. schwefelsaurer Baryt, und dass das Calciniren nur den Zweck hat, das Sulfat in Sulfid überzuführen, muss es merkwürdig erscheinen, dass gerade der Bologneser Schwerspath eine hervorragende Rolle spielen soll. In der That ist es ja später gelungen, (namentlich Marggraf[2]), der zuerst den chemischen Process der Calcination klar legte), auch aus anderen Schwerspathen, sogar aus künstlichem Baryumsulfat Leuchtsteine zu machen; aber es gelang nicht mit allen Schwerspathen. Ueberhaupt geht durch alle Untersuchungen über die Herstellung von Leuchtsteinen wie ein rother Faden die Klage über die Unzuverlässigkeit der Resultate; mit scheinbar denselben Materialien erhielt man anders gefärbtes, wohl auch gar kein Phosphorescenzlicht.

Es lag in der älteren Zeit nahe, da man die Untersuchung chemischer Reinheit weit überschätzte, die Unterschiede auf physikalischem Gebiet zu suchen, von Verschiedenheiten des Molecularbaues zu fabeln, der durch verschiedene Calcinationstemperatur hervorgerufen sei; je weniger man über die Temperatur und ihren Einfluss wusste, je weniger man die Höhe der Tempe-

1) M. Geiger, Ueber die Fluorescenz bei verschiedenen Temperaturen. Abh. d. naturf. Ges. zu Nürnberg **16** (1906).

2) A. S. Marggraf, Hist. de l'acad. roy. d. sc. et belles lettres de Berlin, Année 1749. T. **5**. p. 56—70.

ratur in der Hand hatte, desto bequemer war dieser Erklärungsversuch. Aber auch später, als man mit Gasöfen genau reproducirbare Temperaturverhältnisse herstellen konnte, blieben die unbegreiflichen Unterschiede in den Resultaten. So klagt noch 1873 Seelhorst[1]) darüber, dass zwei Strontiumphosphore, deren Sulfate mit verschiedener Schwefelsäure hergestellt waren, sich ganz verschieden verhielten; die Untersuchung zeigte dann in der einen Säure 0.7 % Bleisulfat.

Es ist eigentlich erstaunlich, dass man nicht schon viel früher entdeckt hat, dass Spuren von Verunreinigungen das Phosphorescenzlicht verändern oder überhaupt hervorbringen können, dass also die Unsicherheit der Resultate oder die besondere Eignung z. B. des Bologneser Schwerspathes in chemischen Ursachen begründet ist. Schon sehr früh nämlich finden sich Bemerkungen über den Einfluss geringer Zusätze, die freilich meist weder vom Autor genügend hervorgehoben, noch von seinen Nachfolgern beachtet werden. Der erste, der sich ziemlich deutlich ausspricht, ist L'Emery[2]). Seine Vorschrift, der Rost des Ofens, in welchem die Steine gebrannt werden, müsse aus Messing gemacht sein, nicht aus Eisen, und der Mörser müsse aus Bronze bestehen, nicht aus Eisen, hat schon den Sinn, die Aufnahme von Eisen durch die Phosphore zu verhindern. Er findet in der That, dass absichtlicher Zusatz von Eisen zu den Leuchtsteinen ihre Phosphorescenz vernichten könne (führt das aber nicht als Grund für den vorgeschriebenen Bau des Ofens an). Andererseits sagt L'Emery, dass Zusatz von *Cu* das Licht grünlich oder bläulichgrünlich mache, gegenüber dem röthlichen Licht des reinen Bologneser Phosphors, dass Zusatz von Chlorammonium das Licht weisslich mache.

Marggraf[3]) will die Vorschrift für den Rost streichen, die für den Mörser beibehalten; es ist klar, dass letzterer viel wichtiger ist. Aber Marggraf hat keine Ahnung von dem Grunde. So polemisirt er gegen Vallerius, der behauptet hatte, alle Kalke liessen sich durch Calcination in Phosphore verwandeln, indem er Steine von bestimmten Fundorten anführt, die leuchten oder nicht leuchten. Wenn Spuren von Verunreinigungen die Phosphorescenz bedingen, wird es eben ganz vom Fundort, oder gar von dem speciellen Stück abhängen, ob sich — ohne Zusätze — ein Phosphor daraus machen lässt oder nicht, die Angaben der Beobachter sind also nicht allgemein gültig.

Aus diesem Grund haben alle älteren Angaben für die Darstellung der Phosphore gar kein Interesse; den Autoren selbst ist die Hauptsache in ihrer Vorschrift unbekannt. Es genüge hier die Angabe, dass die künstlichen Phosphore aus *Ca*, *Ba*, *Sr* hergestellt wurden. Aus den verschiedensten Salzen

---

1) G. Seelhorst, Ueber Phosphore. Abh. der naturhist. Ges. Nürnberg **5**. p. 119; Dingler's Polytechn. J. **207**. p. 220—224 (1873).

2) Nic. L'Emery, Cours de Chymie. 9te Aufl., Paris bei E. Michallet (1697.)

3) A. S. Marggraf, Hist. de l'acad. roy. d. sc. et belles lettres de Berlin, Année 1749, T. **5**. p. 56—70; Année 1750, T. **6**. p. 144—162

dieser Erden werden schliesslich Sulfide erzeugt; dass dabei manchmal für dieselbe Erde ziemlich konstant besondere Farben an ein bestimmtes Salz geknüpft sind[1]), liegt zweifellos daran, dass verschiedene Säuren je nach ihrer Darstellung leicht immer dieselbe Verunreinigung besitzen.

496. Einen bedeutenden Fortschritt machte Canton[2]), als er das *Ca*-Sulfid aus Austerschalen zu gewinnen lehrte. Man bekam so ziemlich sicher einen Phosphor, wenn auch noch die Farbe unbestimmt war. Wahrscheinlich wirkt das in den Schalen steckende Chlornatrium so günstig, wie wir später sehen werden. Canton glüht erst die Schalen allein, stampft sie dann in einen Tiegel und glüht sie zum zweiten Mal. Durch Higgins[3]) und Andere ist die Methode verbessert, indem sie frische Austerschalen und Schwefel abwechselnd in den Tiegel schichten und glühen. Die Austerschalen liefern ganz verschiedenfarbiges Phosphorescenzlicht; Wach[4]) versucht durch Zusätze von Metallsalzen bestimmte Farben zu erzielen, aber ohne Erfolg; als zweckmässige Zusätze nennt er *Mg*, *Zn*, *Sn*, *Cd*, *Sb*.

Saussure[5]) ist vielleicht der erste, der direct die Vermuthung ausspricht, für gute Phosphorescenz seien Verunreinigungen nöthig, z. B. bei den Kalkerden Eisen. Auch der Flussspath phosphorescire desto besser, je mehr er gefärbt sei, obgleich die Farbe mit dem Mineral als solchem nichts zu thun habe. Allein über die Bedeutung dieser Bemerkung war er sich nicht klar und sie ist nicht weiter beachtet worden. Auch in den vortrefflichen Arbeiten von E. Becquerel findet man zwar Angaben, dass z. B. *Mn* und *Sb*[6]) die Phosphorescenz der Leuchtsteine in bestimmter Weise beeinflusse; andererseits hebt Becquerel wiederholt hervor, dass physikalische Umstände bedingend sein müssten. Er[7]) stellt seine Calciumsulfide aus allen möglichen kalkhaltigen Körpern her, aus Marmor, Kalkstein, Doppelspath, Kreide, Arragonit, behandelt den Kalk mit den verschiedensten Säuren, offenbar, weil die Idee ihn nicht verlässt, dass doch auch chemische Unterschiede wirken müssten. Allein er erhält ganz regellose Resultate für die Farbe und Intensität des Lichtes, und so kehrt sein Schluss immer wieder, es müssten physikalische Unterschiede das verschiedene Verhalten hervorrufen.

Diese Unklarheit hat bis zum Jahre 1886 angehalten; zwar sind schon für den Handel vielfach Leuchtpulver hergestellt worden, die sehr gut waren,

---

1) Vergl. z. B. A. Forster, Ueber Darstellung künstlicher Leuchtsteine. Pogg. Ann. **133**. p. 94—121, 228—258 (1868).

2) J. Canton, Phil. Trans. **58**. p. 337—344 (1768).

3) Bryan Higgins, A philosophical essay concerning light. London 1776, 2 Bde. Das Werk ist mir nicht zugänglich gewesen.

4) G. F. Wach, Zur Lehre vom Lichte. Schweigger J. **7**. p. 282—290 (1833).

5) de Saussure fils, Analyse de la Dolomie. Rozier Observ. s. la phys. **40**. p. 161—173 (1792).

6) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 40 (1859).

7) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 1—119 (1859). Siehe p. 29 ff.

z. B. Balmain'sche Leuchtfarbe, allein das Gelingen der Darstellung muss rein zufällig gewesen sein. Ein Patent[1]) auf Leuchtfarben aus dem Jahre 1879 zeigt recht deutlich die Unkenntniss: da wird vorgeschrieben ein Gemisch von Muscheln mit gebranntem Kalk und Seesalz und Schwefel, zu welchem noch 6—7 % „Farbstoff" gefügt werden sollen; als solche gelten Schwefelverbindungen von *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Mg*, *Al*, *U*.

497. Erst nachdem Crookes[2]) 1879 die Phosphorescenz unter Kathodenstrahlen eingehender zu bearbeiten begonnen hatte, und sich dabei für seltene Erden Resultate ergaben, die Lecoq nicht anerkennen wollte, begann letzterer 1886 eine lange Reihe von Arbeiten, die an anderer Stelle[3]) besprochen werden. Sie führten sofort zum Resultat, dass z. B. *Mn*-Sulfat rein keine Phosphorescenz zeigt, *Ca*-Sulfat nur ein sehr schwaches continuirliches Spectrum giebt; mischt man aber zum *Ca* 5 % *Mn*, so erhält man prachtvolle Phosphorescenz. So wird Lecoq[4]) immer mehr zu der Ansicht gedrängt, dass in der Regel nur Spuren von Verunreinigungen die discontinuirlichen Phosphorescenzspectra bedingen, dass die Sulfide von *Ca*, *Sr*, *Ba* nur als Lösungsmittel dienen, die sogenannten Verunreinigungen aber die activen Substanzen sind. Namentlich *Mn*, *Bi*, *Cr*, einige seltene Erden sind sehr günstige active Körper. Lecoq[5]) hat so schon sehr früh den Begriff der „festen Lösung" ausgesprochen, freilich ohne dass damit etwas gewonnen gewesen wäre; denn die besonderen Charactere einer Lösung waren damals noch unbekannt. Erst Van't Hoff hat den Namen in seiner vollen Bedeutung gebraucht.

498. Gleichzeitig mit Lecoq beginnt Verneuil die Untersuchung der Phosphore, sicher wohl mit angeregt durch die Arbeiten von Crookes und Lecoq. Verneuil[6]) analysirt zunächst ein im Handel befindliches violett

---

1) Dingler Polytechn. J. **234**. p. 303 (1879).

2) Vergl. § 412.

3) Vergl. § 457.

4) Die wichtigsten hierher gehörenden Arbeiten von Lecoq sind: Fluorescence des composés du manganèse, soumis à l'effluve électrique dans le vide. C. R. **103**. p. 468—471 (1886); Fluorescence des composés du bismuth soumis à l'effluve électrique dans le vide. C. R. **103**. p. 629—631 (1886); Fluorescence du manganèse et du bismuth. C. R. **103**. p. 1064—1068; **104**. p. 1680—1685; **105**. p. 45—48 (1887); Sur la fluorescence rouge de l'alumine. C. R. **103**. p. 1107 (1886); **104**. p. 330—334, 478—482, 554—556, 824—826 (1887). Fluorescence rouge de la galline chromifère. C. R. **104**. p. 1584—1585 (1887); Fluorescences du manganèse et du bismuth. Remarques ou conclusions. C. R. **105**. p. 206—208 (1887); Fluorescence du spinelle. C. R. **105**. p. 261—262 (1887), Nouvelle fluorescences à raies spectrales bien dé finies. C. R. **105**. p. 258—261, 301—304, 343—348, 784—788 (1887). Fluorescence de la chaux cuprifère. C. R. **106**. p. 1386—1387 (1888). Fluorescence de la chaux ferrifère. C. R. **106**. 1708—1710 (1888).

Die Hauptarbeit von Crookes für diese Erscheinungen, abgesehen von den seltenen Erden, ist: Proc. Roy. Soc. **42**. p. 111—131 (1887).

5) Lecoq de Boisbaudran, Sur l'origine de la notion des solutions solides. C. R. **142**. p. 195—196 (1906).

6) A. Verneuil, Sur la préparation du sulfure de calcium à phosphorescence violette. C. R. **103**. p. 600—603 (1886).

leuchtendes *Ca*-Sulfid. Er findet darin: *Ca*-Sulfid, -Oxyd, -Sulfat, -Carbonat, Spuren von *Si*, *Mg*, Phosphate der Alcalien, endlich Spuren von *Bi*-Sulfid, und es stellt sich heraus, dass letzteres die gute Phosphorescenz bedingt. Verneuil stellt dann selbst Phosphore aus Muschelschalen her; diese allein geben eine grünliche Phosphorescenz, die wenig geändert wird durch Zusatz von ein Tausendstel *Sb*, *Cd*, *Hg*, *Sn*, *Cu*, *Pt*, *U*, *Zn*, *Mo*; die Farbe wird zwar etwas verändert, aber die Helligkeit kaum erhöht. *Mn* giebt eine orangefarbige, Nuance, was schon Becquerel wusste, *Ni*, *Fe*, *Ag* schwächen das Licht. — Wenn man auf 100 Theile Muscheln 0,035 Theile Bleiacetat setzt, erhält man schöne grüne Phosphorescenz, mit 0,4 Blei ist das Licht weisslich, viel schwächer, mit 1,6 Blei gelblich, mit 3,5 orange, mit wachsender Menge verschwindet die Phosphorescenz. — Andererseits phosphorescirt ganz reines *Ca*-Sulfid auch nicht. — Aehnliche Verhältnisse findet Verneuil bei *Sr*-Sulfid; bei ihm scheinen kleine Mengen von Alcalisalzen besonders wirksam.

In einer zweiten Arbeit theilt Verneuil[1]) mit, die Phosphorescenz des *Ca*-Sulfides beruhe nicht nur auf der Anwesenheit von Wismuth, sondern auch *Na*-Chlorid und Carbonat seien nothwendig. Diese Körper dienten allerdings nur als Schmelzmittel: „toute matière capable de vitrifier la surface du sulfure de calcium sans la colorer rend ce produit très phosphorescent". — In weiteren Arbeiten legt sich Verneuil[2]) die Frage vor, warum Wurtzit und verschiedene künstliche Zinkblenden so verschieden starke Phosphorescenz zeigen: er kann aber bei den phosphorescirenden Sorten keine Verunreinigung finden, meint schliesslich, vielleicht sei der Schwefelgehalt sehr verschieden. Auch E. Becquerel[3]) giebt an, alle phosphorescirende Doppelspathe enthielten *Mn*, und bald darauf sagt er[4]), damit Kalk phosphorescire, müsse ein Alcali gegenwärtig sein, *K*, *Na* oder *Li*, und Spuren von Metallen, *Mn*, *Bi*, *Sb*, die die Farbe des Lichtes bedingen. Die *Sr*-Sulfide verhielten sich ganz ähnlich.

499. Damit waren die Bedingungen der Phosphorescenz eigentlich aufgeklärt, wenn auch natürlich nicht für jeden einzelnen Fall. Klatt und Lenard[5]) bestätigen lediglich diese Resultate, finden als active Metalle für die Erdalcalien *Cu*, *Bi*, *Mn*, und als sehr zweckmässig, die Intensität steigernd, einen Zusatz eines *Na*-Salzes; Chlornatrium finden sie ungünstig, da sich da-

1) A. Verneuil, Sur les causes déterminantes de la phosphorescence du sulfure de calcium. C. R. **104**. p. 501—504 (1887).

2) A. Verneuil, Recherches sur la blende hexagonale phosphorescente. C. R. **106**. p. 1104—1106; **107**. p. 101—104 (1888).

3) E. Becquerel, Action du manganèse sur le pouvoir de phosphorescence du carbonate de chaux. C. R. **103**. p. 1098—1101 (1886).

4) E. Becquerel, Sur la préparation des sulfures de calcium et de strontium phosphorescents. C. R. **107**. p. 892—895 (1888).

5) V. Klatt und Ph. Lenard, Ueber die Phosphorescenzen des Kupfers, Wismuths und Mangans in den Erdalcalien. Wiedem. Ann. **38**. p. 90—107 (1889).

durch die leicht flüchtigen Metallchloride bilden, und nun beim Calciniren zu viel Metall verdampft; dem würde aber wohl leicht ein stärkerer Metallzusatz abgeholfen haben. Wenn sie weiter angeben, dass jedes Metall seine besondere Phosphorescenzbande giebt, bei Anwesenheit mehrerer Metalle mehrere Banden auftreten, so war das auch durch Lecoq's ausführliche Untersuchungen bekannt. Für die Wirksamkeit der *Na*-Salze geben sie dieselbe Erklärung wie Verneuil.

Im Gegensatz zu diesen Angaben behauptet Henry[1], die künstliche hexagonale Blende leuchte gut, nur wenn sie ganz rein sei; das ist durch neuere Arbeiten indessen widerlegt. So findet Grüne[2], dass besonders günstig *Cu* sei, aber auch *Ag*, *Th*, *Bi*, *Sn*, *U*, *Cd*, während *Fe*, *Ni*, *Co*, *Cr* schädlich wirken. Hofmann und Duca[3] geben *Sn*, *Se*, *Mn*, *Cd* als günstig, *Fe*, *Ni*, *Co*, *Bi*, *Cr*, *Cu* als schädlich an; ausserdem müsse noch ein Alcalichlorid gegenwärtig sein. Auch Jorissen und Ringer[4] äussern sich in diesem Sinne[5].

Unrichtig ist auch die Angabe von Jackson[6], auch möglichst reine Substanzen phosphorescirten, z. B. *Ca*-Carbonat und Oxyd, *Ba*-Sulfat und Carbonat, *Sr*-Carbonat usw. Das widerspricht zahlreichen exacten Angaben. Unter Kathodenstrahlen, die viel energischer wirken, können freilich auch nominell „chemisch reine“ Substanzen noch schwache Phosphorescenz zeigen.

500. Eine grosse Reihe von Versuchen führen Wiedemann und Schmidt[7] durch; sie untersuchen theils reine Substanzen unter Kathodenstrahlen, wobei ein Theil derselben sichtbar chemisch verändert wird, — theils feste Lösungen. Zu deren Herstellung wird das Lösungsmittel und die active Substanz, wenn sie beide in Wasser löslich sind, gelöst und zusammen eingedampft; oder es wird der eine Körper gefällt, wobei er Theile des andern mitreisst. In vielen Tabellen werden die Resultate niedergelegt; als Lösungs-

---

1) Ch. Henry, Préparation nouvelle et photométrie du sulfure de zinc phosphorescent. C. R. **115**. p. 505—507 (1892).

2) H. Grüne, Ueber phosphorescirendes Zinksulfid. Ber. chem. Ges. **37**,3. p. 3076 bis 3077 (1904).

3) W. A. Hofmann und W. Duca, Zur Kenntniss der phosphorescirenden Stoffe. Ber. chem. Ges. **37**,3. p. 3407—3411 (1904).

4) W. P. Jorissen und W. E. Ringer, Bemerkungen zu den Abhandlungen des Hrn. H. Grüne und der Herren K. A. Hofmann und W. Duca über phosphorescirendes Zinksulfid. Ber. chem. Ges. **37**, 4. p. 3983—3985 (1904).

5) Nach Lenard und Klatt dagegen soll reines Zinksulfid phosphoresciren. Drude's Ann. **15**. p. 646 (1904).

6) H. Jackson, Observations on the nature of phosphorescence. J. chem. soc. **65**. p. 734—744 (1894). Vergl. auch die spätere Arbeit des Verf., On phosphorescence. Phil. Mag. (5) **46**. p. 402—414 (1898).

7) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz. Wiedem. Ann. **54**. p. 604—625 (1895); Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).

mittel findet man benutzt: die Sulfate von *Ca*, *Ba*, *Sr*, *Zn*, *Mg*, *Cd*, *K*, *Na*, *Al*, die Carbonate von *Ca*, *Sr*, *Ca*, ferner Thonerde, Calciumfluorid, Calciumphosphat; die Zusätze bildeten: *Mn*, *Cu*, *U*, *Cd*, *Fe* u. s. w. Dagegen haben Wiedemann und Schmidt keine Zusätze von Alcalien verwandt, welche doch nach Verneuil, Becquerel, Klatt und Lenard die Intensität erheblich steigern. — Von den Resultaten seien folgende angeführt: die Luminescenzfarbe ist bei festen Lösungen in ausnehmend hohem Grade von dem Lösungsmittel abhängig. Das Erhitzen der Lösungen kann dieselben dichter machen oder in andere Modificationen überführen, oder sie chemisch verändern; in beiden Fällen wird die Farbe des Lichtes geändert. Je stärker ein Phosphor erhitzt worden ist, desto länger leuchtet er nach. Die Helligkeit der Luminescenz ist in geringem Grade von der Concentration abhängig, — ein, wie wir sehen werden, unrichtiges Resultat. Zusätze können die Phosphorescenz steigern oder vernichten; z. B. wirkt *Ni*-Sulfat meist ungünstig. Das Spectrum des Luminescenzlichtes ist stets ein continuirliches, es besteht aus Banden, die je nach der Substanz an verschiedenen Stellen liegen.

Zahlreiche Notizen von Mourelo[1]) über *Sr*-Phosphore enthalten gar nichts Neues. Der Autor findet wieder, dass nur Zusätze von *Mn* oder *Bi* das Leuchten bedingen, dass *Na*-Salze die Intensität vermehren.

Auch de Visser[2]) bestätigt von neuem, dass ganz reines *Ca*-Sulfid fast gar nicht, ganz reines *Ba*-Sulfid gar nicht phosphorescirt, aber schon der Zusatz von 2 Atomen *Bi* auf 1000000 *Ca* Licht hervorruft, dessen Intensität bis zu 2:100000 wächst. Seine theoretischen Erklärungsversuche sollen an anderer Stelle erwähnt werden. Später findet de Visser[3]), dass in seinem Präparat auch *Na* vorhanden war, und dass dies nöthig ist. Fügt man 1 *Na* auf 25000 *Ca*, so ist noch keine Wirkung sichtbar; diese tritt auf und wächst bis 1 *Na* : 833 *Ca*, bleibt constant bis 1 : 250; noch grösserer Zusatz schadet. Der Autor meint, das *Na* könne nicht dadurch wirken, dass sich Doppelsalze bilden; sondern die *Na*-Salze seien leicht schmelzbar und vermittelten dadurch die innige Verbindung von *Ca*-Sulfid und *Bi*.

Es mögen nun einige kleinere Notizen folgen: Kunz[4]) vermuthet, auch die Phosphorescenz der Diamanten beruhe auf einer Verunreinigung, einem

---

1) J. R. Mourelo, C. R. **124**. p. 1237—1238, 1521—1523 (1897); C. R. **126**. p. 420 bis 423, 904—906, 1508—1510 (1898); C. R. **127**. p. 229—231, 372—374 (1898); C. R. **128**. p. 427—429, 557—559, 1239—1241 (1899); C. R. **129**. p. 1236—1238 (1899).

2) L. E. O. de Visser, Essai d'une théorie sur la phosphorescence de longue durée, spécialement sur celle des sulfures alcalino-terreux. Receuil des trav. chim. des Pays-Bas **20**. p. 435—456 (1901).

3) L. E. O. de Visser, Sur la phosphorescence du sulfure de calcium bismuthifère préparé en présence de traces de sodium. Receuil des trav. chim. des Pays-Bas **22**. p. 133 bis 138 (1903).

4) G. F. Kunz, The phosphorescence of the diamond after exposure to sunlight, and also by friction. Trans. New-York Acad. **10**. p. 50*. Fortschr. d. Phys. **47**, 2. p. 100 (1901). On phosphorescent diamonds, ibid. **14**. p. 260 (1894)*. Fortschr. d. Phys. **51**, 2. p. 100 (1895).

Kohlenwasserstoff, den er Tiffanyit nennt. Schmidt[1]) findet wieder, dass reine Thonerde nicht phosphorescire, nach Zusatz von *Cr* oder *Cu* dagegen roth oder blau leuchte; ebenso phosphorescirt reines Zinkoxyd nicht, mit *Cd* dagegen gelb oder gelbgrün. Andrews[2]) untersucht Zusätze von *Mn*, eventuell auch *Na*, zu *Zn*- und *Cd*-Sulfat und Chlorid. Vanino und Gans[3]) finden, dass Uran, Thor, Flussspath unter Umständen gute Zusätze bilden, und veröffentlichen Recepte.

501. Die Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der künstlichen Phosphore finden gewissermaassen einen Abschluss durch die umfangreiche Abhandlung von Lenard und Klatt[4]), in welcher die Wirkung der verschiedenen Metalle auf die Phosphore aus *Ca*, *Ba*, *Sr* besprochen werden. Es wird hier von neuem hervorgehoben, dass jeder Phosphor enthalten muss 1. ein Erdalcalisulfid, 2. ein Metall, 3. einen schmelzbaren Zusatz.

Werden die Sulfide so rein wie möglich dargestellt, so erhält man keine Phosphorescenz[5]) durch Sonnenlicht, ultraviolettes Licht oder Zinkfunkenlicht, durch Kathodenstrahlen erhält man schwaches Licht mit continuirlichem Spectrum, das von *C* bis *H* reicht. Fügt man aber einen Zusatz hinzu, z. B. $Na_2S_2O_3$, so kommt schwaches Phosphorescenzlicht zum Vorschein, dessen Banden beweisen, dass etwas *Cu* im Sulfid vorhanden war, das sich chemisch nicht nachweisen und nicht entfernen liess.

Fügt man zu den Sulfiden nur Metalle, keine schmelzbaren Zusätze, so erhält man keine erhebliche Phosphorescenz[6]), ausser durch Kathodenstrahlen.

Das Sulfid enthält in der Regel auch eine grössere Menge Sulfat; das scheint nicht zu stören[7]); aber zu kräftiger Phosphorescenz muss unter allen Umständen ein Theil des Erdalcali als Sulfid vorhanden sein.

Als active Metalle erweisen sich brauchbar[8]): bei *Ca*: *Cu, Pb, Mn, Ni, Bi, Sb*; bei *Sr*: *Cu, Pb, Ag, Zn, Bi*; bei *Sr*: *Pb, Bi*. Erheblich schlechter aber wirksam waren *Zn* und *Ag* bei *Ca*, *Sb* bei *Sr*. — Als schmelzbare Zusätze werden verwandt[9]): Die Salze des *Na*: Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, Na_2HPO_4, $Na_2B_4O_7$, $NaCl$, $NaFl$; die *Li*-Salze: Li_2SO_4, Li_3PO_4, $Li_2B_4O_7$; die Kalisalze: K_2SO_4, KH_2PO_4, $K_4B_6O_{10}$, KNO_3, KCl, endlich $CaFl_2$, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, $MgHPO_4$.

Die Verfasser führen zur kurzen Bezeichnung der Phosphore Symbole ein; z. B. $CaCuN_2SO_4$ bedeutet, dass ein *Ca*-Sulfid mit *Cu* als activem Metall

---

1) G. C. Schmidt, Ueber die Wirkung von Kanalstrahlen auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd. Drude's Ann. **13**. p. 622—633 (1904).

2) W. S. Andrews, Notes on fluorescence and phosphorescence. Science (2) **19**. p. 435 bis 436 (1904)*. Fortschr. d. Phys. **60**. 2. p. 567 (1904).

3) L. Vanino und J. Gans, Ueber die Bologneser Leuchtsteine. J. f. pract. Chem. **179**. p. 196—200 (1905).

4) Ph. Lenard und V. Klatt, Ueber die Erdalcaliphosphore. Drude's Ann. **15** p. 225 bis 282, 425—484, 633—672 (1904).

5) Siehe l. c. p. 640.

6) Siehe l. c. p. 646.

7) Siehe l. c. p. 654.

8) Siehe l. c. p. 663.

9) Siehe l. c. p. 230.

und Natriumsulfat als Zusatz vorliegt. — Die Untersuchung zeigt, dass für gleiches Sulfid und Metall je nach dem Zusatz die Farbe des Phosphorescenzlichtes ausserordentlich verschieden ausfallen kann. So giebt z. B. *Ca*-Sulfid + *Cu* mit verschiedenen *Na*-Salzen grüne bis blaugrüne Farbe, mit *Li*-Salzen hellblau bis türkisblau, mit Kalisalzen blau bis blauviolett, mit Flussspath blaugrün. Ebenso variiren *Sr*-Phosphore mit *Cu* zwischen hellgelb und violett. — Es könnte danach scheinen, als ob das Licht nicht nur von Erdalcali und Metall, sondern auch vom Zusatz abhänge; allein das ist doch nur in begrenztem Sinne richtig. Die spectroscopische Betrachtung des Lichtes [1]) zeigt nämlich, dass es aus einer Reihe von Banden besteht, deren Zahl und Lage ausschliesslich von Erdalcali und Metall bedingt ist. Aber es brauchen nicht immer alle Banden aufzutreten, das vollständige Spectrum ist gewissermaassen ein virtuelles Spectrum. Es hängt vom Zusatz, aber auch von anderen Bedingungen, z. B. der Temperatur, ab, welche der möglichen Banden auftreten, welches ihre Intensität ist, wie schnell sie an- und abklingen. So kann das Gesammtlicht durch verschiedene Zusätze alle möglichen Farben annehmen, während doch die Banden nur durch das betreffende Metall bedingt sind.

Ueber die Wirkung des Zusatzes sagen Lenard und Klatt [2]) Folgendes: Stellt man einen Phosphor ohne sie her, „so bekommt man eine pulverige lockere Masse; der Zusatz lässt sie zusammenhaften oder emailleartig zusammensintern". „Das Wesentliche dieser Wirkung scheint Annäherung der Atome des wirksamen Metalls — bez. der Molecüle von dessen Sulfid — an die Molecüle des Erdalcalisulfids zu sein, durch welche Annäherung erst das Zusammenwirken beider möglich wird, welches in Gestalt der Emissionsbanden zu Tage tritt, deren Eigenschaften von beiden zusammenwirkenden Komponenten, dem Metall sowohl wie dem Erdalcalisulfid, abhängen." — Daneben soll in manchen Fällen eine Lösung des Sulfids im geschmolzenen Zusatz vorkommen.

Ueber die Mengenverhältnisse geben die Autoren [3]) an, dass auf ein Gewichtstheil des Sulfids im Allgemeinen etwa 0.005 bis 0.015 Theile des Zusatzes kommen müssen, mehr, wenn viel Metall zugesetzt wird, aber selten bis zu 0.1. Die Metallzusätze sind meist sehr gering; mit wachsender Metallmenge wächst die Helligkeit, um dann wieder abzunehmen; meist ist bei 0.0001 maximale Helligkeit erreicht, oft bei viel weniger. Die Geschwindigkeit der Zunahme und Abnahme der Helligkeit mit wachsender Metallmenge ist aber je nach dem Phosphor individuell verschieden, und auch die verschiedenen Banden desselben Metalls verhalten sich verschieden.

502. Durch die Versuche von Verneuil und Andern, namentlich zuletzt Lenard und Klatt, waren wohl die Bedingungen für die Herstellung eines Sulfidphosphors aufgeklärt, aber doch nur rein empirisch. Was die Zusätze bewirken, woher ihre Menge in Betracht kommt, welche Rolle die Erhitzungs-

1) Siehe l. c. p. 279.
2) Siehe l. c. p. 646.
3) Siehe l. c. p. 656ff.

temperatur spielt, alles das war so unklar geblieben, wie es früher war. Eine Untersuchung von Waentig [1]) scheint auch für diese Fragen Licht zu bringen. Er steht durchaus auf dem Boden der Theorie fester Lösungen und überträgt auf die Phosphore alle Thatsachen, die für flüssige Lösungen bekannt sind: die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur, das Vorkommen übersättigter Lösungen, das Auskrystallisiren des Gelösten beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung u. s. w.

Nach Waentig sind bei der Darstellung die Bedingungen so zu wählen, dass das Endproduct bei Zimmertemperatur eine möglichst concentrirte homogene Lösung des Metalls darstellt. — Die Darstellung der Präparate geschieht in folgender Weise: Gereinigtes Erdalcalicarbonat wird mit überschüssigem aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirtem Schwefel möglichst fein verrieben, dazu das Schwermetall als sehr verdünnte wässrige oder alcoholische Lösung des Nitrats oder Sulfats gefügt. Der Brei wird in der Reibschale zur Trockene eingedampft, verrieben, in verschlossenem Porcellantiegel über der freien Flamme eines Teclubrenners 10 bis 20 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit dem Schmelzmittel (bei *Ca* Natronsulfat, bei *Sr* und *Ba* Flussspath) verrieben, das feine Pulver mit einem Mantel des Erdalcalicarbonats umgeben im unglasirten verschlossenen Porcellantiegel im electrischen Ofen bestimmte Zeit auf bestimmte Temperatur erhitzt. Der Tiegel wird geschlossen auf einem Eisenblech abgekühlt, dann geöffnet. Der Leuchtkörper stellt dann einen harten Stein dar, der sich leicht vom Mantel trennen lässt.

Das erste Erhitzen, „Abbrennen“, hat den Zweck, die Körper in Sulfide umzuwandeln; man erhält ein inhomogenes Gemisch von Erdalcali und Metallsulfid. Das zweite Erhitzen hat den Zweck, eine homogene Lösung des Metallsulfides im Erdalcalisulfid zu erhalten. — Je höher die Temperatur bei der zweiten Calcination ist, desto mehr Metall wird gelöst, — falls genügend vorhanden ist, — desto stärker wird die Phosphorescenz. Ist aber im ursprünglichen Gemenge zu viel Metall vorhanden, so bleibt ungelöstes Metallsulfid zurück, welches die Masse grau färbt, das Licht absorbirt, damit die Phosphorescenz schwächt. Durch höhere Calcinationstemperatur kann dieser Ueberschuss entfernt werden, sei es, dass das Metallsulfid verdampft, sei es, dass es an der Oberfläche verdampft und oxydirt wird oder dass es in den Mantel hinein diffundirt. Durch zu langes Erhitzen aber kann auf diese Weise zu viel Metall entfernt werden, die Concentration abnehmen. War kein grosser Ueberschuss von Metall vorhanden, so muss also hohe Temperatur und lange Calcination ungünstig wirken. Andererseits darf die Erhitzung nicht zu kurz sein, da sonst keine homogene Lösung entsteht.

Durch Zusatz des Schmelzmittels wird die Lösung erheblich beschleunigt, und dadurch werden die Schäden der langen Erhitzung gemindert. Zu viel Schmelzmittel kann schädlich wirken, indem es die Concentration verringert.

1) P. Waentig, Zum Chemismus phosphorescirender Erdalcalisulfide. Zs. f. physik. Chem. **51**. p. 435—472 (1905).

Beim Abkühlen des fertigen Phosphors kann ein Theil des bei hoher Temperatur gelösten Metallsulfides auskrystallisiren, was wieder eine graue Masse mit geringer Phosphorescenz liefert. Möglichst schnelles Abkühlen wirkt dem entgegen. Auch das Schmelzmittel soll die Ausscheidung verhindern.

So gelangt Waentig zur Aufstellung folgender Sätze für die Wirkung der einzelnen Umstände:

Das Schmelzmittel wirkt begünstigend, da es 1. den Lösungsvorgang im inhomogenen Gemenge beschleunigt, und 2. die Ausscheidung des Metalls beim Abkühlen verzögert.

Die Vergrösserung der Abkühlungsgeschwindigkeit wirkt begünstigend, da vollkommene Uebersättigung erzielt wird.

Die Steigerung der Temperatur wirkt: a) begünstigend, da sie 1. die Löslichkeit steigert und 2. das überschüssige Metall schneller verdampfen lässt. Sie wirkt b) ungünstig, wenn 1. zu viel Metall verdampft oder 2. die Oxydation zu stark wird; durch beides wird die Concentration vermindert.

Die Verlängerung der Erhitzung wirkt a) günstig, da sie 1. die vollständige Lösung befördert, 2. das überschüssige Metall verdampfen lässt; b) ungünstig aus den bei der hohen Temperatur besprochenen Gründen.

Diese Ueberlegungen geben nun in der That zum ersten Male einen Einblick in die Wirkungsweise der verschiedenen Umstände; sie zeigen vor Allem die Bedeutung der Menge des Metallzusatzes, der Temperatur und der Dauer der Calcination, endlich des schmelzbaren Zusatzes. Durch eine grosse Zahl von Versuchen gelingt es Waentig, die Mehrzahl dieser Vorstellungen auch experimentell zu stützen. Zu vollkommen nicht phosphorescirenden Präparaten kann er nicht gelangen; er macht es indessen wahrscheinlich, dass daran Spuren von Eisen oder von Platin (falls in einem solchen Tiegel geglüht wird) schuld sind.

Ueber die Vorgänge der Lichterregung und Lichtausstrahlung stellt Waentig keine Hypothesen auf; er sagt nur in der Einleitung, — wie Wiedemann — man könne entweder annehmen, der Stoff A werde durch Licht in B verwandelt, welches sich unter Lichtausgabe in A zurückverwandele, oder B könne sich auch nur zum Theil in A, zum Theil in einen dritten Stoff C umwandeln. Aber Versuche, irgend ein Umwandlungsproduct zu finden, scheitern, obgleich die Belichtung über zwei ganze Sommer ausgedehnt wird.

503. Durch diese Arbeit wird jedenfalls die Theorie, dass es sich um feste Lösungen handelt, erheblich gestützt. Dasselbe gilt von einer neuesten Arbeit Urbain's, die im Abschnitt VIII ausführlicher besprochen wird: Zu den ältesten bekannten Phosphoren gehört der Flussspath; es ist vielleicht der älteste, wenn die Beobachtung von van Helmont sich auf ihn bezieht. Nun war oft bemerkt worden, dass im Allgemeinen die gefärbten Varietäten am besten phosphoresciren, aber auch ganz farblose nicht wirkungslos sind, und es schien schwierig, bei diesen Krystallen an feste Lösungen zu denken.

Wyrouboff[1]) hat zwar angegeben, sie enthielten Kohlenwasserstoffe und das Phosphorescenzvermögen stehe mit diesem Gehalt in Beziehung; allein Forster[2]) widerspricht ihm. Nun zeigt Urbain[3]), dass sie farbige seltene Erden enthalten, dass das ausgezeichnete discontinuirliche Phosphorescenz-spectrum, welches zuerst H. Becquerel gemessen, dann Morse, von den seltenen Erden herrührt, dass der Flussspath als eine Lösung des Fluorids von *Sa, Gd, Tb, Dp* in *Ca*-Fluorid zu betrachten ist.

Es sei noch erwähnt, dass Berthelot[4]) im blauen Flussspath *Mn* findet, im grünen einen Kohlenwasserstoff, dass auch Morse[5]) unter dem Microscop Flüssigkeitseinschlüsse sieht, die beim hohen Erhitzen des Flussspaths entweichen und ihn zertrümmern.

In einigen neuesten Abhandlungen, welche erst während des Druckes erschienen sind, untersucht Bruninghaus[6]) Phosphore, die aus *Mn*-Oxyd und verschiedenen *Ca*-Verbindungen hergestellt sind, ohne schmelzbaren Zusatz. Er findet, dass das Maximum der Phosphorescenz bei allen Gemischen auftrete, wenn 1 Theil *Mn* auf 254 Theile *Ca* kommt, einerlei, mit welcher Säure das *Ca* verbunden ist. Stets soll das Spectrum ein Band zeigen, dessen Lage von der Säure abhängt.

504. Es mögen nun eine Reihe von Vorschriften zur Herstellung von Phosphoren nach Lenard und Klatt folgen. Zunächst wird das Sulfid (von *Ca, Sr* oder *Ba*) möglichst rein dargestellt nach folgendem Verfahren:

Für *Ca*: Carraramarmor wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, zum Sieden erhitzt, mit Kalkmilch versetzt, filtrirt. In das fast zum Sieden erhitzte Filtrat wird Kohlensäure eingeleitet, gekocht, bis es neutral reagirt, filtrirt; endlich wird mit Ammoniumcarbonat, dem ein Drittel Ammoniakflüssigkeit zugesetzt ist, der Kalk in der Kälte gefällt. Darin sind dann chemisch nur noch Spuren von *Mg* nachweisbar, die hier unschädlich sind. Zu 2 g des so bereiteten Aetzkalks werden 1.35 g Schwefel gefügt, der aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt ist, die Masse im verschlossenen Porcellantiegel über freier Bunsenflamme zu schwacher Rothgluth erhitzt. Das so hergestellte Sulfid phosphorescirt äusserst schwach, nach wiederholtem Glühen gar nicht.

Für *Sr*: Eine siedende fast gesättigte Lösung käuflichen Strontiumnitrates wird mit Schwefelwasserstoff versetzt, filtrirt, dem noch heissen Filtrat etwas Strontiumhydroxyd zugefügt. Nach Absetzen und Filtriren wird in das auf 80° erwärmte Filtrat Kohlensäure eingeleitet, bis die Lösung neutral

---

1) G. Wyrouboff, Die Farbstoffe der Flussspathe. J. f. pract. Chem. **100**. p. 58 bis 62 (1867).

2) A. Forster, Notiz zur Kenntniss der Phosphorescenz durch Temperaturerhöhung. Pogg. Ann. **143**. p. 658—660 (1871).

3) G. Urbain, C. R. **143**. p. 825—827 (1906).

4) M. P. E. Berthelot, Synthése du quartz améthyste; recherches sur la teinture naturelle ou artificielle de quelques pierres précieuses sous les influences radioactives. C. R. **143**. p. 477—488 (1906).

5) H. W. Morse, Astrophys. J. **21**. p. 83—100, 410—417 (1905).

6) L. Bruninghaus, C. R. **144**. p. 839—841, 1040—1042 (1907).

reagirt. Dann siedet man, filtrirt, und fällt wie oben bei Calcium angegeben. 5 g Strontiumcarbonat werden mit 2 g Schwefel gemischt und mässig erhitzt, bis aller überschüssiger Schwefel verdampft ist. — Das Präparat phosphorescirt schwach, das Licht beweist die Anwesenheit von *Cu*.

Für *Ba*: Die Darstellung aus käuflichem Baryumnitrat erfolgt auf ganz demselben Wege, wie beim Strontium. Auf 10 g Baryumcarbonat werden 2.25 g Schwefel genommen, etwas länger geglüht, wie beim *Sr*. Das Präparat leuchtet gar nicht, mit schmelzbaren Zusätzen sehr schwach, es ist aber durch das Licht die Anwesenheit von *Cu* erkennbar.

Das Sulfid wird dann zunächst mit dem Zusatz verrieben, auf dem Boden der Reibschale ausgebreitet und in die Mitte mit dem Pistill eine kleine Grube gedrückt. Dieselbe wird mit 10 bis 15 Tropfen absolutem Alcohol gefüllt und die nöthige Anzahl Tropfen der Metalllösung zugefügt. Man verreibt, bringt die Masse in einen Berliner Porcellantiegel und glüht im Hempelofen etwa 10 bis 20 Minuten bei heller Rothglut.

1. *Ca*-Phosphore:
   Ca Cu Na: 3 g Sulfid, 0.2 g Na_2SO_4, 0.07 g *Na Fl*, 0.002 g *Cu*. Blaugrün.
   Ca Cu Li: 3 g Sulfid, 0.2 g Li_2SO_4, 0.07 g $CaFl_2$, 0.002 g *Cu*. Türkisblau
   Ca Cu K: 2 g Sulfid, 0.15 g K_2SO_4, 0.0013 g *Cu*. Blau.
   Ca Pb Na: 3 g Sulfid, 0.15 g Na_2SO_4, 0.08 g *Na Fl*, 0.00084 g *Pb*. Gelbgrün.
   Ca Pb K: 2 g Sulfid, 0.12 g K_2SO_4, 0.1 g $CaFl_2$, 0.0017 *Pb*. Blau.
   Ca Mn Na: 2 g Sulfid, 0.1 g Na_2SO_4, 0.05 g $CaFl_2$, 0.00093 g *Mn*. Goldgelb.
   Ca Ni Fl: 4 g Sulfid, 0.3 g $CaFl_2$, 0.00006 g *Ni*. Nach 10 Min. Glühen zerreiben, etwas *S* zusetzen, noch 30 Min. bei höchster Temperatur glühen. Roth.
   Ca Bi Na: 2 g Sulfid, 0.1 g Na_2SO_4, 0.05 g $Na_2B_4O_7$, 0.05 g $CaFl_2$, 0.00048 g *Bi*. Blau.
   Ca Sb Na: 3 g Sulfid, 0.15 g Na_2SO_4, 0.06 g *Na Fl*, 0.0013 g *Sb*. Grün.

2. *Sr*-Phosphore:
   Sr Cu Na: 4 g Sulfid, 0.1 g Na_2SO_4, 0.1 g $Na_2B_4O_7$, 0.00018 g *Cu*. Gelbgrün.
   Sr Cu Li: 3 g Sulfid, 0.03 g Li_3PO_4, 0.03 g $CaFl_2$, 0.00012 g *Cu*. Blaugrün.
   Sr Cu K: 3 g Sulfid, 0.06 g KH_2PO_4, 0.06 g $K_2B_6O_{10}$, 0.00018 g *Cu*. Blaugrün.
   Sr Pb Na: 2 g Sulfid, 0.05 g Na_2SO_4, 0.02 g *Na Fl*, 0.00021 g *Pb*. Goldgelb.
   Sr Pb Li: 2 g Sulfid, 0.03 g Li_3PO_4, 0.02 g $CaFl_2$, 0.00014 g *Pb*. Violett.
   Sr Pb K: 2 g Sulfid, 0.06 g K_2SO_4, 0.00014 g *Pb*. Blau-Violett.
   Sr Ag Na: 2 g Sulfid, 0.06 g Na_2SO_4, 0.00016 g *Ag*. Rosa-Violett.
   Sr Ag Li: 5 g Sulfid, 0.05 g Li_2SO_4, 0.05 g Li_2CO_3, 0.00031 g *Ag*. Violett.
   Sr Zn Fl: 3 g Sulfid, 0.1 g $CaFl_2$, 0.0005 g *Zn*. Gelbgrün.
   Sr Mn Na: 3 g Sulfid, 0.1 g Na_2SO_4, 0.00005 g *Mn*. Gelbgrün.
   Sr Bi Na: 3 g Sulfid, 0.1 g Na_2SO_4, 0.00024 g *Bi*. Blaugrün.

3. *Ba*-Phosphore:

Ba Cu Na Fl: 3 g Sulfid, 0.03 g *Na Fl*, 0.00024 g *Cu*. Gelbgrün.

Ba Cu Li: 3 g Sulfid, 0.05 g $Li_3 PO_4$, 0.00024 g *Cu*. Orangeroth.

Ba Pb Na: 3 g Sulfid, 0.1 g $Na_2 SO_4$, 0.00028 g *Pb*. Orangegelb.

Ba Bi K: 3 g Sulfid, 0.1 g $K_2 B_6 O_{10}$, 0.00024 g *Bi*. Grüngelb.

Unter diesen Phosphoren sind die hellsten und am längsten leuchtenden: *Sr Bi Na* und *Ba Bi K*, dann folgen *Ca Bi Na* und *Ba Cu Li*.

Weitere Recepte zur Herstellung von Phosphoren finden sich in einer kleinen Broschüre von Vanino [1]), die auch eine recht unvollständige Geschichte der Phosphorescenzforschung enthält. Ich führe danach an:

1. *Ca*-Oxyd 20, *S* 6, Stärke 2, *K*-Sulfat 0.5, *Na*-Sulfat 0.5, *Bi*-Nitrat 1 ccm (von einer Lösung 0.5 in 100 Alcohol und möglichst wenig Salzsäure), Flussspath 3. Die Mischung wird im Rössler-Ofen 45 Min. geglüht. — Man kann auch noch 2 ccm Urannitrat (0.5 in 100 Alcohol) zufügen.
2. *Sr*-Carbonat 100, *S* 100, *K*-Chlorid 0.5, *Na*-Chlorid 0.5, *Mn*-Chlorid 0.4; 45 Min. im Rössler-Ofen glühen. Gelbes Licht.
3. *Sr*-Carbonat 100, *S* 30, Soda 2, *Na*-Chlorid 0.5, *Mn*-Sulfat 0.2. Gelb.
4. *Sr*-Carbonat 100, *S* 100, *K*-Sulfat 0.5, *Na*-Sulfat 0.5, *Mn*-Sulfat 0.4, Flussspath 20. Gelbes Licht.
5. *Sr*-Thiosulfat 60, *Bi*-Nitrat 12 ccm (0.5 in 100 Alcohol), Urannitrat 6 ccm 0.5 in 100 Alcohol). Grünes Licht.

505. Die sogenannte Sidotblende oder hexagonale Blende, krystallisirtes Zinksulfid, ist zuerst von Deville und Troost [2]) künstlich hergestellt, während das natürliche Product den Namen Wurtzit führt. Sidot [3]) lehrte eine bequemere Darstellungsweise, indem er Zinkoxyd in einer Atmosphäre von Schwefeldampf erhitzt. Er fand bald darauf [4]), dass das Präparat phosphorescirt. Dann hat Henry [5]) die Zinkblende hergestellt, indem er aus einer ammoniakalischen Lösung von Zinkchlorid Schwefelzink fällt und im Tiegel zur Weissglut erhitzt. Wieder eine andere Bereitungsweise beschreiben Hofmann und Duca [6]). Die Producte fallen in Bezug auf Farbe und Intensität des Phosphorescenzlichtes, namentlich auch in Bezug auf die Erscheinung des Auslöschens der Phosphorescenz durch lange Wellen, recht verschieden aus [7]). Das spricht entschieden dafür, dass auch hier kleine Verunreinigungen die

---

1) L. Vanino, Die künstlichen Leuchtsteine. Heidelberg bei Winter 1906, 8°, 49pp.

2) H. Ste-Claire Deville et Troost, De la reproduction des sulfures métalliques de la nature. C. R. **52**. p. 920—923 (1861).

3) T. Sidot, Recherches sur la cristallisation de quelques sulfures métalliques. C. R. **62**. p. 999—1001 (1866).

4) T. Sidot, Sur les propriétés de la blende hexagonale. C. R. **63**. p. 188—189 (1866).

5) Ch. Henry, Préparation nouvelle et photométrie du sulfure de zinc phosphorescent. C. R. **115**. p. 505—507 (1892).

6) W. A. Hofmann und W. Duca, Zur Kenntnis der phosphorescirenden Stoffe. Ber. chem. Ges. **37**, 3. p. 3407—3411 (1904).

7) Siehe z. B. G. le Bon, Les formes diverses de la phosphorescence. Revue scientif. (4) **14**. p. 289—305, 327—341 (1900).

Wirkung bedingen. Es ist schon erwähnt, dass dies von Grüne[1]), namentlich von Hofmann und Duca[2]) gefunden wird, während Henry[3]) grösste Reinheit vorschreibt, Verneuil[4]) keine Verunreinigungen finden kann, Lenard und Klatt[5]) sich ihm anschliessen.

506. Ueberblickt man die in diesem Abschnitt besprochenen Thatsachen, so kann man leicht zu der Ansicht gelangen, dass es sich bei jeder Phosphorescenz fester Körper um feste Lösungen handeln müsse, was in der That mehrfach ausgesprochen worden ist, z. B. von Schmidt[6]). Es ist zweifellos, dass diese Annahme richtig ist für die Erdalcalisulfide, sehr wahrscheinlich für Zinkblende und zahlreiche andere Körper. Wenn man sieht, wie mit wachsender Erkenntniss immer mehr phosphorescirende Körper sich als verunreinigt mit fremden Substanzen erweisen, z. B. zuletzt der Flussspath, so wird obige Annahme recht wahrscheinlich. Trotzdem ist es wohl richtiger, die Frage noch als offene zu behandeln, denn es giebt doch Körper, bei denen bisher ein entsprechender Nachweis noch nicht geführt ist. Denken wir z. B. an die farblosen Diamanten, so ist es schwer, sich bei ihnen eine Verunreinigung vorzustellen, welche die Phosphorescenz bedingte. Allerdings ist nicht zu leugnen, dass die gefärbten Diamanten im Allgemeinen stärker phosphoresciren, und dass in diesen zweifellos ein fremder Körper steckt, was auch durch die im folgenden Abschnitt zu besprechenden Farbenänderungen unter Radiumstrahlen bewiesen wird. Auch dass nur einige Diamanten photophosphoresciren, andere nicht, könnte auf Verunreinigung deuten[7]).

Noch schwieriger scheint mir für die Theorie der festen Lösungen der Fall der Uransalze; bei ihnen wird die Phosphorescenz sicher durch die Uranverbindung hervorgebracht, da H. Becquerel[8]) gezeigt hat, dass die Phosphorescenzbanden eine Fortsetzung der Absorptionsbanden des betreffenden Salzes bilden. Man müsste hier schon seine Zuflucht zu künstlichen Hypothesen nehmen, z. B. zur Annahme, im Urannitrat seien einzelne Moleceln dissociirt, es sei als Lösung von Uranionen in Urannitrat zu betrachten. Mit einer solchen Hypothese würde man aber nicht einmal ausreichen, da verschiedene Salze, welche dieselben Uranionen enthalten müssen, veschiedene Absorptions- und Phosphorescenzbanden zeigen. Auch bei den Platindoppelcyanüren ist eine Erklärung durch feste Lösung bisher nicht zu geben, ebensowenig bei organischen Substanzen (vergl. Goldstein, § 527).

---

1) H. Grüne, Ber. chem. Ges. **37**, 3. p. 3076—3077 (1904).
2) Siehe S. 743 Anm. 3.
3) Siehe S. 743 Anm. 1.
4) A. Verneuil, C. R. **106**. p. 1104—1106, **107**. p. 101—104 (1888).
5) Ph. Lenard und V. Klatt, Drude's Ann. **15**. p. 646 (1904).
6) G. C. Schmidt, Drude's Ann. **9**. p. 707 ff. (1902).
7) Einen analogen Schluss zieht Stokes für die Fluorescenz von Krystallen, z. B. Flussspath. Phil. Trans. 1852, II, p. 524.
8) H. Becquerel, C. R. **101**. p. 1252—1256 (1885).

SIEBENTER ABSCHNITT.

Zusammenhang zwischen Färbung und Phosphorescenz.

507. Unter den Theorieen, welche für die Phosphorescenz aufgestellt worden sind, spielt eine hervorragende Rolle diejenige, welche annimmt, dass bei der Erregung durch das absorbirte Licht irgend welche chemische Veränderung hervorgebracht werde, welche sich dann zurückbilde; dabei soll das Licht auftreten. Diese Theorie hat eine nicht unwesentliche Stütze in der Thatsache gefunden, dass vielfach die Färbung oder Farblosigkeit mit der Phosphorescenzfähigkeit zusammenhängt, dass namentlich auch eine Farbenänderung während der Phosphorescenz eintreten kann.

Zuerst ist die Erscheinung wohl am Flussspath von vielen Seiten beobachtet worden; bei ihm ist sehr auffallend, dass namentlich die grün und blau oder violett gefärbten Exemplare gut leuchten. Wird er hoch erhitzt, so verschwindet die Fähigkeit zu thermophosphoresciren und die Farbe. Die ersten Bemerkungen darüber macht Saussure[1]), der darauf hinweist, dass gefärbten Fluoriten durch Glühen die Farbe und die Phosphorescenzfähigkeit verloren gehe.

Wichtiger ist die Beobachtung von Pearsall[2]), dass farbloser Flussspath durch Funken blau gefärbt werde, auch solcher, der etwa durch zu hohes Erhitzen seiner Phosphorescenzfähigkeit beraubt worden ist. Verbindet man damit die von Dessaigne[3]) beobachtete Thatsache, dass der ausgeglühte Flussspath durch Funken wieder phosphorescirend wird, so sieht man deutlich einen Zusammenhang zwischen Farbe und Phosphorescenz, man erkennt auch, dass durch das Erhitzen nicht irgend etwas aus dem Flussspath ausgetrieben wird, sondern nur eine chemische Umlagerung eintritt. Pearsall bemerkt, dass sich einige Diamanten und Apatit ebenso verhalten wie Flusspath.

Auch die Zircone zeigen Thermophosphorescenz und verschiedene Färbung. Henneberg[4]) giebt an, einzelne von ihnen entfärbten sich beim Erhitzen unter Rothgluth, andere noch nicht, sondern erst bei viel höherer Temperatur. Die einmal geglühten leuchten nicht mehr. Spezia[5]) sagt, die Thermophosphorescenz gehe ohne Farbenänderung vor sich. Die Färbung beruhe auf Metalloxyden; es gelingt ihm, Krystalle durch Erhitzen zu entfärben, durch Erhitzen in Sauerstoff wieder zu färben. Auch das Sonnenlicht ändert die Farbe nach Richter[6]).

---

1) de Saussure, Analyse de la dolomie. Rozier Observ. s. l. phys. **40**. p. 161—173 (1792).

2) Th. J. Pearsall, Proc. Roy. Instit. **1**. p. 77—83, 267—281 (1831).

3) J. Ph. Dessaignes, Mémoire sur la phosphorescence. Delamétherie J. d. Phys. **68**. p. 444—467, **69**. p. 5—35 (1809).

4) W. Henneberg, Notiz über das Zircon. J. f. pract. Chem. **38**. p. 508—510 (1846).

5) G. Specia, Sul colore del zircone. Atti acc. di Torino **12**. p. 37—43 (1876).

6) G. F. Richter, Ueber eine neue Art Farbenverwandlung am pyramidalen Zircon (Varietät Hyacinth). Pogg. Ann. **24**. p. 386—388 (1832).

Einen neuen Fall beobachtet E. Wiedemann[1]): Baryumplatincyanür färbt sich unter Kathodenstrahlen allmählich braun, und gleichzeitig ändert sich die Farbe des Phosphorescenzlichtes, es wird auch schwächer. Dann findet Becquerel[2]), dass Kathodenstrahlen Fluorit blau färben, Steinsalz gelb.

508. Vermehrte Aufmerksamkeit auf diese Färbungen wird durch eine Abhandlung von Goldstein[3]) hervorgerufen: Das weisse Chlorlithium wird durch Kathodenstrahlen je nach ihrer Stärke und Dauer heliotropfarbig bis dunkelviolett gefärbt; das Phosphorescenzlicht ist anfangs intensiv hellblau, nimmt aber ab, wie die Färbung des Salzes zunimmt. Die Färbung hält sich im Vacuum eine Zeit lang, verschwindet aber bei Oeffnen der Röhre durch Aufnahme von Feuchtigkeit, aber auch durch Erhitzen des gefärbten Salzes im Vacuum; das entfärbte Salz phosphorescirt von neuem und färbt sich abermals, und dieser Wechsel kann beliebig oft wiederholt werden. Chlornatrium phosphorescirt blauweiss, färbt sich bräunlichgelb, phosphorescirt dann heliotropfarbig. Wird das braun gefärbte Salz erhitzt, oder concentrirten Kathodenstrahlen ausgesetzt, so färbt es sich blau, durch nicht concentrirte Strahlen aber wieder braun. Durch stärkere Erhitzung entfärbt es sich wieder und verhält sich dann wie zu Anfang. Auch Chlorkalium phosphorescirt blau, färbt sich dabei heliotrop- bis veilchenfarbig; durch Erhitzung verschwindet die Farbe. Aehnliche Erscheinungen werden noch bei anderen Alcalisalzen beobachtet. Lässt man die gefärbten Salze lange liegen, so verschwindet die Farbe. Goldstein hält es für wahrscheinlich, dass die Färbung nicht auf chemische Ursachen, z. B. die Bildung von Subchlorid, zurückzuführen sei, sondern auf physikalische Gründe, moleculare Umlagerungen.

Wiedemann und Schmidt[4]) untersuchen die gefärbten Salze: das blaugefärbte Chlornatrium thermophosphorescirt, nicht das braune, ebenso zeigt es Tribophosphorescenz und beim Lösen Lyophosphorescenz. Aehnlich verhalten sich andere Alcalisalze. Die Autoren kommen aber zu dem Schluss, dass es sich um chemische Wirkungen, um Bildung von Subchlorid handle; in der That zeigt ein künstlich hergestelltes Subchlorid Färbung und Thermophosphorescenz.

In einer weiteren Arbeit geben Wiedemann und Schmidt[5]) folgende Tabelle:

1) E. Wiedemann, Ueber das durch electrische Entladungen erzeugte Phosphorescenzlicht. Wiedem. Ann. 9. p. 157—160 (1880).

2) E. Becquerel, Étude spectrale des corps rendus phosphorescents par l'action de la lumière ou par les descharges électriques. C. R. 101. p. 205—210 (1885).

3) E. Goldstein, Ueber die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze. Berl. Ber. 1894, p. 937—945; Wiedem. Ann. 54. p. 371—380 (1895).

4) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz. Wiedem. Ann. 54. p. 694—625 (1895).

5) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. 56. p. 18—26 (1895).

Substanz	Phosphorescens-farbe	Nachleuchten	Thermo-phosphorescenz	Färbung des Salzes
Fluornatrium	röthlich	—	—	röthlich
Chlornatrium	weisslich	schwach	hellblau	rothbraun
Bromnatrium	blauweiss	„	schwach	rosalila
Jodnatrium	weiss	„	hell	braun
Fluorkalium	violett	—	—	bläulich
Chlorkalium	weiss	schwach	schwach violett	dunkelviolett
Bromkalium	hellgrün	—	hell	blau
Jodkalium	„	—	schwach	blaugrün
Quecksilberchlorür . . .	orange	—	—	schwarz
Quecksilberjodid	gelb	—	—	„
Silberchlorid	grün	—	—	„
Silberbromid	blauviolett	—	—	„
Silberjodid	„	—	—	„
Bleibromid	gelb	—	—	„
Bleijodid	grün	—	—	braun

509. Steinsalz kommt auch in der Natur blau vor, ebenso lässt sich farbloses Steinsalz durch Erhitzen mit *Na* blau färben. Kreutz[1]) findet, dass diese Salze phosphoresciren, nach starkem Erhitzen aber die Phosphorescenz verlieren. Durch electrische Entladungen kann sie ihnen wieder gegeben werden. Er meint, die Blaufärbung rühre von einer Eisenverbindung, vielleicht Berliner Blau, her[2]).

Giesel[3]) stellt aus radioactivem Baryt Baryumplatincyanür her; dasselbe leuchtet eine Zeit lang, färbt sich dabei aus Grün in Gelb, schliesslich Braun, und leuchtet dann nur wenig. Schmauss[4]) weist auf die schon von Crookes beobachtete „Ermüdung“ des unter Kathodenstrahlen phosphorescirenden Glases hin, die bekanntlich darin besteht, dass nach einiger Zeit der Bestrahlung das Glas schwächer leuchtet; gleichzeitig wird es etwas dunkel gefärbt. Durch Erhitzen kann man das Glas in seinen anfänglichen Zustand zurückbringen. Daraus schliesst Schmauss, es müsse eine chemische Veränderung vorliegen. Chaumet[5]) beobachtet bei einem gelben Diamanten Braunfärbung unter den Strahlen der Bogenlampe; dieselbe verschwand aber von selbst in einem Tage.

1) F. Kreutz, Abh. d. Acad. d. W. in Krakau 1895, p. 118—127.* Fortschr. d. Phys. **51**, 2. p. 99 (1895) und **55**, 2. p. 106—107 (1899).

2) Die Frage, ob die Färbung des Chlornatriums auf Bildung eines Subchlorides oder auf Bildung einer anderen Modification beruht, hat zahlreiche Publicationen hervorgerufen. Ich gehe darauf nicht ein; man sehe z. B. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber die gefärbten Alcalihalogenide. Eder Jahrb. d. Phot. 1898, p. 247—250, Wiedem. Ann. **64**. p. 78—91 (1898).

3) F. Giesel, Einiges über das Verhalten des radioactiven Baryts und über Polonium. Wiedem. Ann. **69**. p. 91—94 (1899).

4) A. Schmauss, Ueber die Phosphorescenz unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen und von ultraviolettem Lichte. Physik. Zs. **3**. p. 85—87 (1901).

5) Chaumet, L'action de la lumière sur les pierres precieuses. C. R. **134**. p. 1139 bis 1140 (1902).

Wien[1]) hatte gefunden, dass verschiedene Metalloxyde unter dem Einfluss von Kanalstrahlen leuchten, das Licht aber allmählich schwächer wird. Das untersucht Tafel[2]) genauer: das durch Verbrennen von *Zn* gewonnene Zinkoxyd leuchtet prachtvoll grün, bald aber wird das Licht schwächer und das Oxyd färbt sich braun. Tafel bemerkt, dass man auch durch Druck das Oxyd braun färben könne, sei es beim Zerdrücken in der Reibschale, sei es in einer starken Presse, und dass es dann ebenfalls schwach leuchtet; auch die Kathodenstrahlen färben braun. In allen Fällen kann man das gefärbte Oxyd durch Erhitzung entfärben und es damit wieder phosphorescenzfähig machen. Tafel meint, dass es sich um physikalische Modificationen handle[3]).

Im Anschluss an diese Mittheilung sagen Lenard und Klatt[4]), dass sie an den Erdalcalisulfiden eine ähnliche Erscheinung beobachtet haben. Zerdrückt man diese in der Reibschale, um sie fein zu pulvern, so wird die sonst helle Farbe dunkel, und die Substanzen haben ihr Phosphorescenzvermögen zum grossen Theil eingebüsst. Durch neues Calciniren kann die ursprüngliche Farbe und Phosphorescenz wieder hergestellt werden. Sehr interessant ist die Angabe, dass bei dem Druck und der Farbenänderung Licht auftritt, einerlei ob der Phosphor vorher belichtet war oder nicht, sogar wenn er durch Erhitzung jeder Thermophosphorescenz beraubt war. Auch Baryumplatincyanür wird beim Zerreiben ziegelroth, phosphorescirt dann nicht mehr stark grün, sondern schwach röthlich. Lithium-Rubidium-Platincyanür verhält sich ebenso. Waentig[5]) theilt dasselbe für die Sulfide mit. Uebrigens findet man die Angabe, dass man die künstlichen Phosphore nicht pulvern dürfe, wenn sie ihre volle Leuchtkraft behalten sollen, schon in den ältesten Arbeiten oft erwähnt, freilich ohne dass ein Grund dafür klar würde. Auch Matout[6]) erwähnt, dass die Erdalcalisalze, die unter Kathodenstrahlen sehr hell leuchten, dabei an der Oberfläche stark verändert werden, wie „verbrannt" erscheinen, und schwächer leuchten. Er bespricht auch andere Körper, hexagonale Blende, Baryumplatincyanür, welches braun wird, aber durch Sonnenlicht in seinen ursprünglichen Zustand zurückgebracht werden könne, Rubin, der sich mit einer weissen pulverigen Schicht überziehe, u. s. w.

---

1) W. Wien, Ueber Fluorescenzerregung der Kanalstrahlen. Physik. Zs. **3**. p. 440 bis 441 (1901).

2) J. Tafel, Ueber die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd. Drude's Ann. **11**. p. 613—618 (1903).

3) An die nicht hierher gehörende Frage, ob das Zinkoxyd, um überhaupt zu phosphoresciren, verunreinigt sein müsse, hat sich eine Polemik geknüpft; siehe: G. C. Schmidt, Drude's Ann. **9**. p. 707 ff. (1902); **13**. p. 622—633 (1904). J. Tafel, Drude's Ann. **14**. p. 206 bis 207 (1904). — Vgl. § 464.

4) Ph. Lenard und V. Klatt, Ueber die Vernichtung der Phosphorescenzfähigkeit durch Druck. Drude's Ann. **12**. p. 439—441 (1903).

5) P. Wäntig, Ueber Druckwirkung auf phosphorescirende Sulfide. Zs. f. physik. Chem. **44**. p. 499 (1903). Siehe auch ibid **51**. p. 450 ff.

6) L. Matout, Le Radium **4**. p. 20—27 (1907).

510. Dass durch Radiumstrahlen Glas und Quarz blau gefärbt werden, ist eine bald nach der Darstellung des Radiums bemerkte Erscheinung. Crookes[1]) findet, dass auch ein gelber Diamant durch und durch bläulich wird, während die Oberfläche durch die β-Strahlen geschwärzt, in Graphit verwandelt wird, wie durch Kathodenstrahlen. Da der Diamant gleichzeitig lebhaft phosphorescirt, bringt Crookes[1]) die Färbung mit der Phosphorescenz in Zusammenhang: bei den mit der Phosphorescenz verbundenen Vibrationen der kleinsten Theile könnten chemische Umlagerungen stattfinden, z. B. gelbe Ferrisalze in blaugrüne Ferrosalze übergehen.

Später bespricht Crookes[2]) die Färbung des Glases; Glas, welches durch Eisengehalt grünlich ist, wird häufig farblos gemacht durch einen kleinen Zusatz von Mangandioxyd. Solches Glas färbt sich durch Radiumstrahlen schnell violett; auch Quarz und Glimmer werden gefärbt. Dieselben Körper werden auch durch Sonnenlicht gefärbt; für das Glas hat das wohl Faraday[3]) zuerst beobachtet, nach ihm viele Andere[4]).

511. Mit der Wirkung von *Ra*-Strahlen beschäftigt sich auch Beilby[5]); da er die Strahlen durch Glimmer wirken lässt, kommen nur die β- und γ-Strahlen in Betracht. Kanariengelbe Krystalle von Baryumplatincyanür werden durch die Strahlen in einer Stunde deutlich röthlich; in acht Stunden hat die Helligkeit ihres Phosphorescenzlichtes auf 8 Proz. abgenommen. Bei dieser Intensität bleibt es, obgleich die Färbung noch erheblich zunimmt. Entfernt man das Radium, so hört auch das Leuchten sofort auf. Rutherford hat angegeben, durch Sonnenlicht könne das Salz in den alten Zustand gebracht werden; das kann der Autor nicht bestätigen. Nur durch Auflösen und neue Krystallisation kann der erste Zustand wieder erreicht werden. Durch schnelles Erhitzen auf 110 Grad werden die Krystalle auch heller, aber die Phosphorescenz wächst nur auf 33 Proz. an. Auch wenn man einen Krystall zerdrückt, wird er rothbraun, giebt dann nur 2 Proz. des Phosphorescenzlichtes, verhält sich beim Erhitzen wie der durch Radium gefärbte Krystall. Den zerdrückten Krystall betrachtet der Autor als amorphes Platinsalz, sagt also, die Radiumstrahlung bewirke den Uebergang aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand. Wenn aus den gelben oder rothen Krystallen das Krystallwasser ausgetrieben wird, bleibt ein rothes amorphes Pulver zurück,

1) Sir William Crookes, The emanations of radium. Chem News **87**. p. 157—158 (1903).

2) Sir William Crookes, On the action of radium emanations on diamond. Proc. Roy. Soc. **74**. p. 47—49 (1905).

3) M. Faraday, Sur la coloration produite par la lumière, dans une espèce particulière de carreaux de vitres. Ann. chim. et phys. (2) **25**. p. 99—100 (1825).

4) Siehe z. B. J. Pelouze, Sur la verre. C. R. **64**. p. 53—66 (1867). Bontemps, Sur la coloration des verres sous l'influence de la lumière solaire. C. R. **69**. p. 1075—1078 (1869). Th. Gaffield, The action of sunlight on colourless and coloured glass. Rep. Brit. Ass. 1872. Not. u. Abstr. p. 37—38. — Vergl. auch C. J. Salomonsen et G. Dreyer, C. R. **139**. p. 533—535 (1904).

5) G. T. Beilby, Phosphorescence caused by the beta- and gamma-rays of radium. Proc. Roy. Soc. **74**. p. 500—518 (1905).

welches auch nur 2 Proz. der Phosphorescenz zeigt. Quarz wird durch Radiumstrahlen dunkelbraun gefärbt. Nach Entfernung des Radiums phosphorescirte die gefärbte Stelle lange Zeit. Als das Licht nach 6 Wochen verschwunden war, war bei 100 Grad Thermophosphorescenz sichtbar, stärkere bei 250 Grad; gleichzeitig verschwand aber die Färbung.

Kalkspath war nach 6 Tagen Bestrahlung schwach gelb gefärbt bis auf 2 mm Tiefe. Beim Auflegen auf das Radium phosphorescierte er anfangs grün, nach einigen Secunden aber orangeroth. Nach Aufhören der Bestrahlung phosphorescirte er; nach einem Tage wurde er auf 80° erhitzt, gab sehr helles Licht. Wieder abgekühlt, leuchtete er noch 5 Tage lang weiter; dann war das Licht und gleichzeitig die Färbung verschwunden, aber am 6. Tage gab er noch bei 150° starke Thermophosphorescenz. — Kaliglas zeigte schwache Phosphorescenz durch Radium, färbte sich aber in 60 Stunden stark braun. Der braune Fleck leuchtete anfangs schwach, nach 6 Wochen nicht mehr, wohl aber, wenn er auf 100° erhitzt wurde. Bei 200° verschwand die Farbe. — Ein bleihaltiges Flintglas phosphorescirte durch Radium schwach, färbte sich braun, zeigte weder Nachleuchten noch Thermophosphorescenz; die Farbe verschwand bei 200°.

Kaliumjodid phosphorescirte schwach, färbte sich blaugrün, zeigte Nachleuchten und Thermophosphorescenz. Die Färbung verschwand von selbst nach wenigen Stunden im Dunkeln. — Kaliumchlorid wird in 2 Stunden rothpurpur und phosphorescirt dabei schwach; es zeigt Nachleuchten und Thermophosphorescenz, entfärbt sich beim Erhitzen. — Kaliumbromid phosphorescirt stark, färbt sich blaugrün, zeigt starkes Nachleuchten und Thermophosphorescenz und entfärbt sich dabei. — Kaliumjodid zeigt ganz dieselben Erscheinungen beim Zerdrücken; nur verschwindet die Färbung schneller.

Beilby meint alles sehr schön erklären zu können durch die Annahme, dass die Radiumstrahlen eine Dissociation in Ionen hervorrufen. Bei Wiedervereinigung entstehe Licht.

512. Zu ganz anderen Schlüssen gelangt Berthelot[1]) bei Versuchen, in welchen übrigens die Phosphorescenz nicht berücksichtigt wird. Quarzamethyst sei durch *Mn* gefärbt; im offenen Rohr auf 300° erhitzt entfärbt er sich, erhält die Farbe durch Sonnenstrahlen nicht wieder. Die Entfärbung beruhe wahrscheinlich darauf, dass das Superoxyd in Oxyd übergehe. Durch Radiumstrahlen, welche durch drei Glaswände hindurchwirken, wird in 3 Wochen eine deutliche Färbung hervorgebracht. Auch Quarzglas, welches eine Spur Mangan enthält, wird gefärbt. — Violetter Flussspath entfärbt sich über Rothgluth. wird aber neben Radiumchlorür wieder gefärbt. Berthelot meint daher, auch in der Natur sei die Färbung durch Radium hervorgebracht.

1) M. P. E. Berthelot, Synthèse du quarz améthyste; recherches sur la teinture naturelle ou artificielle de quelques pièrres précieuses sous les influences radioactives. C. R. 143. p. 477—488 (1906).

Auch gewöhnliches Glas oder Bleiglas werden durch Radium blauviolett ;efärbt; auch bei ihnen kann er *Mn*-Gehalt nachweisen. Durch Erhitzen unter Rothgluth werden sie entfärbt, können durch Radium von neuem gefärbt werden, ebenso durch Kathodenstrahlen. Rauchquarz und grüner Flussspath önnen ebenfalls durch Erhitzen entfärbt werden, wobei aber organische Subtanzen verbrennen; man erhält einen Geruch von Petroleum. Dasselbe gilt on Smaragd.

Miethe[1]) hat die Färbung von Edelsteinen durch Radiumstrahlen untericht; es sind immer nur einzelne, äusserlich nicht unterscheidbare Exemplare ırbbar. Meist geht die Farbe beim Erhitzen zurück, gleichzeitig ist Thermoıosphorescenz vorhanden. Er nennt: Diamant, Saphir, Topas. Ein farbloser opas aus Brasilien wurde hellgelb, zeigte beim Erhitzen auf 150° prachtılle Phosphorescenz, welche erst grau, dann violett, rubinroth, organgeroth, dlich grünblau war. Das Phorphorescenzlicht zeigte im Spectrum zahlreiche harfe Linien.

Ueberblickt man die hier zusammengestellten Angaben, so drängt sich ; Ueberzeugung auf, dass in vielen Fällen ein Zusammenhang zwischen osphorescenzfähigkeit und Färbung existiert. Theils wird die Phosphoresız stark, wenn die Farbe stark ist und beide verschwinden zusammen, theils :t die Phosphorescenzfähigkeit mit zunehmender Färbung auf. Da die rbung und Entfärbung wohl sicher mit chemischen Aenderungen im Zuamenhang steht, so liegt es nahe, diese auch bei den Phosphorescenzerscheiıgen zur Erklärung heranzuziehen.

Färbungen organischer Substanzen, die Haloide, *S* oder *P* enthalten, durch :hodenstrahlen beobachtet Goldstein.[2])

ACHTER ABSCHNITT.

Spectrale Untersuchung der Phosphorescenz.

513. Wenn wir tiefer in das Wesen der Phosphorescenz eindringen en, dürfen wir uns nicht damit begnügen, irgend welches Licht auffallen assen und das gesammte erregte Licht zu beobachten, sondern wir müssen, bei jeder Untersuchung des Lichtes, dasselbe in seine Componenten zern, und das Verhalten der einzelnen Componenten erforschen.

Bei der spectralen Untersuchung der Phosphorescenz ergeben sich zwei :hiedene Gesichtspunkte: 1. müssen wir fragen, wie erregen verschiedene enlängen, wir müssen also das erregende Licht spectral zerlegen; und

---

1) A. Miethe, Ueber die Färbung von Edelsteinen durch Radium. Drude's Ann. **19**. :—638 (1906).

2) E. Goldstein, Ueber die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf unorganische und sche Präparate. Ber. chem. Ges. **36**, 2. p. 1976—1984 (1903).

2. müssen wir untersuchen, wie das erregte Licht spectral zusammengesetzt ist. Wir werden finden, dass in vielen Fällen diese beiden Erscheinungsklassen zusammenhängen, dass das erregte Licht in seiner Zusammensetzung von den Wellenlängen des erregenden abhängt.

Um das Material übersichtlicher zu gestalten, will ich die Wirkung der langen Wellen auf die Phosphore gesondert von der Wirkung der kurzen besprechen, und unter den Phosphoren will ich die seltenen Erden, erregt durch Kathodenstrahlen, von den übrigen Körpern getrennt besprechen.

A) Erregung durch kürzere Wellen.

514. Der erste, der beide oben erwähnte Fragen streifte, war Zanotto[1]), der den Bologneser Phosphor in einem Spectrum exponirte, und der einen leuchtenden Phosphor durch ein Prisma betrachtete. Dann ist die Frage nach dem Einfluss der Farbe des erregenden Lichtes durch Beccaria[2]) aufgenommen, — freilich in ganz anderem Sinne, als wir es hier thun, — und seine Versuche sind ausserordentlich häufig wiederholt worden, von Wilson, Du Fay, Grosser, Krafft, de Magellan, Bourriot, Scherer, Grotthuss Osann, Englefild, John u. A., wie in dem Abschnitt über Geschichte der Phosphorescenz mitgetheilt ist. Aber alle diese Versuche waren äusserst roh, bezogen sich im Wesentlichen nur auf die Frage, welche Strahlen stärker erregen, und führten zu dem allgemeinen Resultat, dass die kurzen Wellenlängen günstiger seien.

Etwas wurde die Kenntniss erweitert, als im Anfang des 19. Jahrhunderts Ritter die auslöschende Wirkung das Roth entdeckte, die gleich darauf von Seebeck bestätigt wurde. Gleichzeitig wurde von Englefield, Wünsch u. A. die hervorragende Wirkung der ultravioletten Strahlen betont, welche dann namentlich von A. C. Becquerel, Biot und E. Becquerel genauer studiert wurde.

Aber in Wahrheit ist die Beantwortung der uns beschäftigenden Fragen erst durch E. Becquerel in der grossen Reihe vortrefflicher Arbeiten in Angriff genommen worden, die er von etwa 1840 an veröffentlicht hat. Sie sind auch für lange Zeit das einzige Nennenswerthe geblieben, was bekannt war, und erst dies Jahrhundert hat wesentlich neue Erweiterungen gebracht.

515. Ich werde mich zunächst mit Becquerel's Arbeiten eingehend zu beschäftigen haben.

Becquerel[3]) pulvert die Phosphore und streut sie auf Papier, das mit Gummi arabicum bestrichen war; er erhält so eine grössere homogene Fläche, auf der durch Linsen ein reelles Sonnenspectrum entworfen wird. Blendet

---

1) Fr. M. Zanotto, De lapide bononiensi. Comm. Bonon. 1. p. 181—205 (1748).

2) J. B. Beccaria, Letter to Mr. J. Canton, on his new phosphorus ... Phil. Trans. 61. p. 212 (1771).

3) E. Becquerel, Ann. chim et phys. (3) 9. p. 257—322 (1843).

man nach kurzer Zeit das Sonnenlicht ab, so sieht man ein *Ca*-Sulfid an den Stellen leuchten, wo die Strahlen etwa von 430 bis 390 und von 360 bis 330 ıingelangt waren. Hat man länger belichtet, so fliessen diese beiden Streifen usammen, aber für längere Wellen, als 430, ist alles dunkel, hier ist die auslöschende Wirkung eingetreten. Bei einem Baryum-Sulfid leuchtet nur ein Streifen, etwa 420—336, die Auslöschung beginnt bei 420. Bald darauf findet Becquerel [1]), dass auch verschiedene *Ca*-Sulfide je nach ihrer Herstellung, . h. wie wir jetzt wissen, je nach der zufällig vorhandenen Verunreinigung, urch andere Theile des Spectrums erregt werden. Auf die Wirkung der ıngen Wellen will ich jetzt nicht eingehen, die sollen für sich erörtert werden.

Nachdem dann Becquerel eine grosse Anzahl von Phosphoren herestellt hat, untersucht er sie in einer dritten Abhandlung [2]) in gleicher Weise; handelt sich um Sulfide und Selenide von *Sr*, Sulfide von *Ca* und *Ba*. ·des einzelne Präparat wird leuchtend in besonderen für dasselbe characristischen Theilen des auffallenden Spectrums, aber im Allgemeinen nur in den ıeilen, welche brechbarer sind als *F* (λ 486). Es hat keinen Zweck, genauere ıgaben aus den von Becquerel veröffentlichten Tafeln abzulesen, da wir ute wissen, dass die Erscheinungen nur von den jeweiligen Verunreinigungen dingt sind, über die aber nichts bekannt ist. Von Interesse ist dagegen die obachtung [3]), dass im Allgemeinen das erregte Licht immer die gleiche rbe habe, z. B. immer grün sei, ob nun das erregende Licht die Wellenge 350 oder 450 oder irgend einen anderen Werth hat. Aber es finden ı drei unter den vielen Präparaten, bei denen das nicht der Fall ist; so det z. B. ein *Ba*-Sulfid durch blaue Strahlen erregt röthliches Licht aus, ch ultraviolette erregt gelbes.

In derselben Abhandlung wird die Einrichtung des Phosphoroscops berieben, uud dann geht Becquerel [4]) dazu über, auch das erregte Licht in ı Phosphoroscop spectral zu zerlegen. Seine verschiedenen Präparate geben durchweg ein Stück eines continuirlichen Spectrums; bei grünem Uranniist dasselbe besonders ausgedehnt, reicht von Orange bis Blau. Endlich t er, dass die spectrale Zusammensetzung des erregten Lichtes sich mit der ıperatur des phosphorescirenden Körpers ändern kann.

516. Nun folgt eine Hauptarbeit [5]) für die spectrale Untersuchung des ;ten Lichtes: dem phosphorescirenden Körper wird die Gestalt eines ıen Stäbchens gegeben, so dass er als spaltförmige Lichtquelle dienen ; er befindet sich im Phosphoroscop. Dahinter wird ein Prisma und Ferngesetzt, welches auf den Körper eingestellt ist. Hat der Körper ganz ;elmässige Gestalt, so folgt auf das Phosphoroscop zunächst eine Cylinder-

1) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **22**. p. 244—255 (1848).
2) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 5—119 (1859).
3) l. c. p. 62.
4) l. c. p. 98.
5) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57** p. 40—124 (1859).

linse, die ein linienförmiges Bild des Körpers entwirft; erst dann folgen Prisma und Fernrohr. In anderen Fällen wird die Substanz auch ausserhalb des Phosphoroscops untersucht, und nur mit blauem oder mit ultraviolettem Licht beleuchtet. Die Erregung geschieht im Allgemeinen durch Sonnenlicht, in anderen Fällen durch electrisches Licht oder durch Funken.

Zunächst wird Thonerde untersucht. Fällt man diese aus der Lösung irgend eines Salzes und trocknet im Vacuum, so erhält man im Phosphoroscop schwaches grünes Licht. Wenn man aber den Körper stark calcinirt, also Wasser entfernt, so erhält man rothes Licht, welches je nach dem Ursprung und der Darstellung verschieden hell ist. Schmilzt man Thonerde mit Chromoxyd, so dass die Masse schwach violett ist, so wird das Licht intensiver. Je nach der angewandten Temperatur und der Menge des Chroms erhält man rosa-violette (Rubin), blaue (Saphir) oder rothgelbe Massen; aber alle zeigen genau dasselbe Phosphorescenzspectrum, wie der völlig farblose künstliche Corund. Auch die entsprechenden natürlichen Edelsteine zeigen dasselbe Spectrum, wenn auch mit von Stück zu Stück wechselnder Intensität.

Zerlegt man die erregenden Strahlen vor ihrem Eintritt in das Phosphoroscop durch ein Prisma, so findet man, dass das Phosphorescenzspectrum bei Erregung mit allen Strahlen vom äussersten Roth bis zum Ultraviolett immer das gleiche bleibt. Die Intensität ist am grössten bei Erregung mit grünem Licht, dem die maximale Intensität im Sonnenspectrum entspricht, wird schwächer unter blauen und violetten Strahlen.

Das Spectrum des erregten rothen Lichtes besteht aus 4 durch dunkle Zwischenräume getrennten Theilen: α (vielleicht Doppelband nach der Zeichnung), β. das Hauptband ungefähr bei B (686), aber von etwas kürzerer Wellenlänge, γ, ein deutliches Doppelband kurz vor C (656), endlich δ, ein breiteres Band, das sich bis etwa D (589) erstreckt. Belichtet man nur mit dem äussersten Roth zwischen A und B, so werden nur α und β sichtbar. Bei genauerer Untersuchung erweist sich das Spectrum noch etwas complicirter, da zwischen den 4 Bändern noch mehrere schmale schwache Bänder liegen.

Becquerel untersucht dann eine Menge künstlicher und natürlicher Verbindungen mit Thonerde; theils zeigen sie dasselbe Licht, theils grünes Licht, theils gar nichts; ich gehe darauf nicht näher ein, da wir heute durch Lecoq wissen, dass nur die Verunreinigung durch Chrom dies Spectrum bedingt. Man findet Abbildungen der Spectra von Spinell und Disthen, die beide rothes Licht geben, aber mit abweichenden Spectren. Topase geben etwa dasselbe Spectrum wie Disthen, leuchten aber nur 0.001 Sec. nach.

Dann beschäftigt sich Becquerel mit Diamanten, von welchen einige durch Tageslicht, alle durch Funken erregt werden. Alle zeigen dann gelbes Licht, viele aber, bei grösserer Rotationsgeschwindigkeit des Phosphoroscops, blaues. Das Spectrum besteht aus zwei continuirlichen Theilen, etwa C bis E und F bis G. Das blaue Licht wird namentlich von ultravioletten Strahlen erregt.

Es folgen nun Calciumverbindungen. An Kalk, der aus verschiedenen Körpern hergestellt ist, zeigt sich theils orangefarbiges, theils blaues Licht, was Becquerel verschiedener Structur zuschreibt, während es von verschie-lenen Verunreinigungen herrührt.

Verschiedene Flussspathe phosphoresciren kaum, andere theils grün, theils ılau. Im Phosphoroscop erhält man bei langsamer Rotation von Chlorophan uerst ein breites Band zwischen F und G. Diese Strahlen leuchten also am ingsten nach. Bei grösserer Geschwindigkeit erscheint ein Band β, etwa $\frac{2}{3}D$, ein schwächeres α auf C, und ein ziemlich scharfes γ etwa bei $D\frac{1}{2}E$. ›reht man noch schneller, so dass der Krystall 0.001 Sec. nach der Belichtung chtbar ist, so kommt noch ein Band γ' hinzu, etwa $D\frac{3}{4}E$. Bei Erregung it verschiedenfarbigem Licht findet man, das γ und γ' nur von grünem Licht regt werden, die anderen Banden von den übrigen Farben, aber so, dass ese immer nur Licht von grösserer Wellenlänge erregen.

Die natürlichen grünen Krystalle von Kalkphosphat geben auch ein dis-ntinuirliches Spectrum: zwei Banden, α und β, die den eben besprochenen ıt genau entsprechen, und eine dritte γ, etwa $D\frac{1}{4}E$. Bei grösserer Ge-ıwindigkeit sieht man noch ein unscharfes schwaches Band etwa $D\frac{3}{4}E$. ıcquerel bespricht noch einige andere Krystalle und bildet die disconti-ırlichen Spectra von Leucophan und Pyroxen ab.

Dann bespricht Becquerel Verbindungen der Alcalien und alcalischen len; ich gehe nicht darauf ein, weil es sich auch hier meist um die Wirkung ›ekannter Verunreinigungen handeln wird. Erwähnt sei nur, dass Kali ein ctrum zeigt, welches bei Belichtung mit weissem Licht von B bis H reicht. ichtet man mit verschiedenfarbigen Strahlen, so zeigt das Phosphorescenz-ıtrum immer nur den Theil, der längere Wellen enthält.

Sehr characteristische Spectra, bestehend aus 7 oder 8 ziemlich scharfen en Bändern, geben die Salze von Uran. Die Lage der Banden, die von is hinter F reichen, hängt von dem besonderen Salze ab. Die Erregung ıt statt durch Licht, welches kürzere Wellenlänge als F enthält, nament-ist das Ultraviolett sehr wirksam.

Nachdem die Platindoppelcyanüre besprochen sind, welche keine discon-rlichen Spectra zeigen, wendet sich Becquerel zu organischen Körpern. rophyll, Aesculin, Chininsulfat phosphoresciren, aber schwach. Ein sehr ıcteristisches Spectrum zeigt ein von Fritzsche hergestellter Kohlenwasser-Chrysogen; es besteht aus vier breiten hellen Bändern zwischen C und ›wohl im Phosphoroscop bei Belichtung mit weissem Licht, als namentlich Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

517. Erst nach einer längeren Pause gelangt Becquerel[1]) zu einer

1) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (4) **27**. p. 539—579 (1872); C. R. **75**. p. 296 3 (1872).

Fortsetzung dieser Untersuchungen, welche dafür aber viel exacter ausfällt, da nun die Lage der Banden in Wellenlängen angegeben wird. Es handelt sich um eine grosse Anzahl von Uransalzen. Er belichtet entweder im Phosphoroscop, oder besser mit blauem und violettem Licht, welches er erhält, indem er Sonnenlicht durch Filter von übermangansaurem Kali, — welches Roth und Violett durchlässt, Grün beseitigt, — und ammoniakalischem Kupfersulfat, welches noch Roth beseitigt, hindurchgehen lässt. Die Spectra sind bei beiden Beobachtungsarten identisch, aber manchmal nur mit continuirlicher Belichtung gut zu sehen, wenn sie zu schnell abklingen.

Das Leuchten der Uransalze ist im Allgemeinen am besten als Phosphorescenz zu beobachten. Manche Salze leuchten zwar auch in Lösung, — dann freilich nicht im Phosphoroscop, sondern es handelt sich um Fluorescenz[1]) — aber das Leuchten ist schwächer; dabei zeigen einige Salze Banden, die dann identisch sind mit denen des Phosphorescenzlichtes, z. B. beim Sulfat und Nitrat, andere aber zeigen in Lösung nur continuirliche Spectra.



Fig. 92.

Im Allgemeinen zeigen nur Uranylsalze gute Phosphorescenz; aber auch unter ihnen leuchten viele so schwach dass man im Spectrum nicht genügend die Structur erkennen kann. Die heller leuchtenden Salze zeigen sämtlich discontinuirliche Spectra, welche aus 7 Bändern oder Bandengruppen bestehen. Das erste und siebente Band pflegt schwach zu sein, so dass man sie bei schwächerer Erregung nicht sieht, manchmal auch das zweite nicht, — wobei von Roth an gerechnet wird.

Das Aussehen der Bänder ist verschieden. Das Nitrat z. B. giebt einfache Bänder, welche in der Mitte am hellsten sind, nach beiden Seiten hin symmetrisch abschattirt sind. (Vergl. Fig. 92, 1.) Die Phosphate haben ebensolche Bänder, aber jedes derselben zeigt in seiner Mitte ein schmales schwarzes Band oder Linie. (Fig. 92, 2.) Die Chlorüre haben nicht 7 Bänder, sondern Bandengruppen, in deren jeder mehrere helle Bänder, von dunkeln Zwischenräumen getrennt, liegen. (Fig. 92, 3.) Bei den Sulfaten endlich sind die 7 Bänder unsymmetrisch, sie haben die hellste und schärfste Kante nach Violett hin, sind nach Roth abschattirt. Nahe an der hellsten Kante liegt in jedem Band eine dunkle Linie. (Fig. 92, 4.) Offenbar sind alle diese Spectren viel complicirter, als Becquerel es bei seiner kleinen Dispersion hat sehen können; es wird sich wohl in allen Fällen um Bandengruppen handeln, deren

1) Die Bandenspectra der fluorescirenden Uranverbindungen sind schon von Stokes beschrieben: Phil. Trans. 1852, II. p. 497 und 517 ff.

Kanten häufig so dicht zusammenliegen, dass sie nicht getrennt worden sind. Da in manchen Bandengruppen die Köpfe enger zusammmenliegen, als in anderen, so sieht man in manchen dunkle Zwischenräume, in anderen nicht. Dadurch kommt in Becquerels Messungen auch in einzelnen Fällen eine gewisse Unsicherheit, indem er bei einzelnen Banden desselben Spectrums die hellste Stelle, bei anderen einen dunkeln Zwischenraum misst.

Von den Chlorüren untersucht Becquerel das einfache Chlorür und die Doppelsalze mit K und Ammonium. Bei ersterem sieht man einfache Banden, die nach Roth schwach begrenzt sind, die andern zeigen Bandengruppen. In der folgenden Tabelle ist für sie die Lage des ersten hellen Bandes jeder Gruppe angegeben.

	1	2	3	4	5	6	7
Uranylchlorür	—	6230	5955	5685	5433	5176	4980
Chlorür von $U+K$.	—	6353	6045	5745	5500	5252	503
Chlorür von $U+Am$.	—	—	6033	5740	5495	5245	503

Ob die beiden letzten Spectra identisch sind, oder die Unterschiede reell, lässt sich nicht sagen wegen der Lichtschwäche und der etwas verschiedenen Structur.

Das Uranylsulfat zeigt einfache Bänder, die Doppelsulfate mit *Na*, K und *Am* zeigen die oben besprochene nach Roth abschattirte Bande mit einer schwarzen Linie nahe der hellsten Kante. In der folgenden Tabelle gelten die Zahlen beim ersten Doppelsalz für die helle Kante, bei den beiden folgenden für die dunkle Linie:

	1	2	3	4	5	6	7
Uranylsulfat	6620	6262	5955	5690	5418	5170	4945
Doppelsalz $U+Na$ . .	6620	6275	5955	5670	5405	5160	4985
Doppelsalz $U+K$ . .	(6543)	6155	5860	5600	5355	5125	—
Doppelsalz $U+Am$.	(6562)	6168	5870	5612	5360	5133	—

Becquerel untersucht weiter das Oxalat und das Doppelsalz mit *Am*. Beide zeigen einfache Bänder, scharf nach Violett.

	1	2	3	4	5	6	7
Uranoxalat	—	6205	5890	5612	5360	5117	—
Doppelsalz mit *Am* . .	—	—	5915	5650	5395	5160	4960

Von Acetaten wird das einfache Salz und das Doppelsalz mit *Na* beschrieben. Ersteres zeigt einfache Banden, scharf nach Violett; letzteres dagegen hat dunkle Unterbrechungen, die aber nur in dem zweiten und dritten Band deutlich sind. Die Messungen beziehen sich bei diesen Bändern auf die dunkle Stelle, bei den andern auf das Maximum der Helligkeit.

	1	2	3	4	5	6	7
Uranylacetat	6525	6180	5860	5590	5325	5090	4920
Doppelsalz mit *Na* . .	—	6010	5710	5480	5235	5015	4810

In der nächsten Tabelle sind die weiteren von Becquerel untersuchten Salze zusammengestellt. Das Nitrat zeigt einfache symmetrische Bänder, deren Lage identisch mit denen des Acetats ist. Das Doppelfluorür von $U + K$ zeigt Bandengruppen, die Messungen beziehen sich auf das hellste Band jeder Bandengruppe. Das Doppelphosphat von U und Ca giebt symmetrische Bänder mit einer dunkeln Linie in der Mitte, welche gemessen worden ist. Das Doppelcarbonat von $U + Am$ zeigt Bänder, die nach Violett scharf begrenzt sind, in welchen man Unterabtheilungen nicht deutlich erkennen kann, vielleicht beim sechsten Bande. Endlich macht das Arseniat den Schluss, wobei die hellste Kante der Bänder gemessen worden ist.

	1	2	3	4	5	6	7
Uranylnitrat	6544	6180	5860	5590	5325	5090	4920
Fluorür von $U + K$.	6605	6262	5970	5702	5450	5215	5035
Phosphat von $U + Ca$.	6576	6240	5930	5680	5435	5183	4965
Carbonat von $U + Am$	—	—	6020	5735	5495	5250	5040
Uranylarseniat	—	6390	6077	5777	5515	5266	5045

Eine höchst interessante Bemerkung fügt Becquerel hinzu: Die Uransalze sind bekanntlich ausgezeichnet durch characteristische Absorptionsspectra, welche aus Bändern bestehen. Es scheint, dass diese Absorptionsbänder eine Fortsetzung der offenbar gesetzmässig gelagerten Phosphorescenzbanden bilden. Als Beispiele führt Becquerel das Nitrat und das Doppelchlorür von U und K an. Ich gebe hier die Zahlen für ersteres.

		Differenz
Phosphorescenzbanden	6544	
		364
	6180	
		320
	5860	
		277
	5583	
		258
	5325	
		245
	5080	
		215
	4865	
		165
Absorptionsbanden	4700	
		170
	4530	
		160
	4370	

Becquerel sucht auch ein Gesetz für die Structur der Phosphorescenzbanden aufzustellen. Ich übergehe das hier, glaube aber, dass man bei der völlig ungenügenden Auflösung der Banden Gesetze noch nicht finden kann; ich zweifle nicht daran, dass sich auch für diese Banden die Deslandres'schen Gesetze angenähert bewähren würden.

518. Aus der Zeit dieser Becquerel'schen Abhandlungen habe ich nur noch eine Arbeit gefunden, die sich mit dem Spectrum des Phosphorescenzlichtes beschäftigt: Kindt [1]) giebt an, das Spectrum des Flussspaths sei discontinuirlich, man sehe auf dem continuirlichen Grunde im Grünen zwei dunkle Linien; dagegen gäben Chlorophan und Phosphorit continuirliche Spectra. Ich komme auf Flussspath weiterhin zurück.

Lommel [2]) arbeitet mit *Ca*- und *Sr*-Sulfiden unbekannter Zusammensetzung. Bei allen *Ca*-sulfiden erhält er im Phosphorescenzlicht drei Bänder, etwa 584, 530—490, 470—440. Je nach der Sorte des Phosphors sind die Bänder verschieden stark, wodurch sich der Unterschied in der Farbe des Lichtes erklärt. Die *Sr*-Phosphore geben andere Banden. Die *Ca*-sulfide werden erregt durch Licht, dessen Wellenlängen zwischen 490 und 345 liegen; aber der Theil des Spectrums bei 390 erregt wesentlich schwächer, so dass man beim Entwerfen eines Spectrums auf dem Phosphor zwei leuchtende Theile 490—390 und 390—345 erhält, deren Maxima bei etwa 430 und 360 liegen. Bei einzelnen Sulfiden senden diese beiden Theile Licht derselben Farbe aus, bei anderen haben die Theile verschiedene Farbe; und zwar zeigt sich in allen Fällen, dass die Strahlen kürzerer Wellenlänge, die um 360 herum, Strahlen von grösserer Wellenlänge erregen, als die Strahlen um 430 herum. Es lohnt nicht, näher auf die Verhältnisse einzugehen.

519. Eine sehr grosse Anzahl ausgezeichneter discontinuirlicher Spectra ist dann durch die von Crookes angeregten Untersuchungen über die Wirkung der Kathodenstrahlen — namentlich auf die seltenen Erden — bekannt geworden. Die Resultate, welche zuerst von Crookes und Lecoq, dann auch von Muthmann, Baur, Marc, Urbain u. A. gewonnen worden sind, werden weiterhin ausführlich besprochen. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass bei dieser Gelegenheit auch die Thonerde sehr genau erforscht worden ist, und dass Lecoq den Beweis erbracht hat, dass die von Becquerel für sie gefundene Phosphorescenz nicht von der Thonerde selbst, sondern von Spuren beigemengten Chroms herrührt, die ausserordentlich schwer, wenn überhaupt, völlig beseitigt werden können. Crookes [3]) beschreibt das Spectrum in Wellenlängen:

---

1) G. Chr. Kindt, Phosphorescenzlicht. Pogg. Ann. **131**. p. 160 (1867).

2) E. Lommel, Beobachtungen über Phosphorescenz. Sitzber. Bair. Acad. 1886, p. —298; Wiedem. Ann. **30**. p. 473—487 (1887); siehe auch Wiedem. Ann. **20**. p. 847—860 (1883).

3) W. Crookes, On the crimson line of phosphorescent alumina. Proc. Roy. Soc. **42**. —31 (1887).

Zuerst kommt ein sehr schwaches unscharfes Paar, etwa 7096—7055, 7017—6924, welches hier nicht messbar ist, aber im Spinell deutlicher auftritt; es ist Becquerel's α; dann folgt die Hauptlinie, β von Becquerel, welche ein Paar scharfer Linien ist: 6942 und 6937; dann reiht sich das unscharfe Paar γ an: 6707 und 6598, endlich das Band δ, von 6514 bis ins Grün reichend. Etwas versrhieden ist Spinell 7096—7055 und 7017—6942, schwach und unscharf; die Hauptlinie 6857, hier nicht doppelt, dann folgen vier unscharfe Bänder: 6798—6707, 6683—6608, 6598—6555, 5534—5454. Manche Spinelle geben noch ein continuirliches Band, welches bei 5541 beginnt, bei 5234 das Maximum der Intensität erreicht, dann nach Blau und Violett verläuft.

Später finden Crookes[1]) und Lecoq[2]) fast gleichzeitig, dass, wenn man Thonerde sehr stark glüht, ein anderes Spectrum mit zahlreichen scharfen Linien entsteht. Da Lecoq das Spectrum aus Thonerde mit 2 % Samarium erhalten hatte, meinte er, es gehöre zu Samarium, aber mir scheint Crookes Recht zu haben, wenn er es der Thonerde selbst zuschreibt, oder wie ich lieber sagen will, nicht dem Samarium; denn es wäre möglich, dass noch ein anderer bisher unbekannter Stoff dies Spectrum erzeugt.

Lassen wir die Spectra der Kathodophosphorescenz der seltenen Erden bei Seite, so folgt eine Arbeit von Klatt und Lenard[3]), in welcher sie die von Lommel in *Ca*-Sulfiden gefundenen Bänder genauer messen und finden, dass sie von bestimmten Metallen herrühren. *Cu* in *Ca* giebt 511, in *Sr* 537, in *Ba* 645; *Bi* in *Ca* 455, *Mn* in *Ca* 611.

520. Zu den interessantesten Mineralien für Fluorescenz und Phosphorescenz gehört der Flussspath und seine Varietäten, namentlich der Chlorophan. Ebenso wie dieser Körper das erste Beispiel von Phosphorescenz gegeben hat (van Helmont), hat er auch der Fluorescenz den Namen gegeben.

Ueber das Spectrum des Fluorescenzlichtes des Flussspaths äussert sich zuerst Stokes[4]): er sieht einen rothen Streif, dann von Orange schwach beginnend Grün, Blaugrün, Indigo oder Violett; das Blaugrün ist aber durch dunklere Theile von Grün und Indigo getrennt, — kurz es ist ein discontinuirliches Spectrum. Dann folgt eine Notiz von Kindt[5]), der ebenfalls zwei dunkle Stellen im Grün sieht, die aber bei Chlorophan fehlen. Hagenbach[6]) findet bei Fluorescenz ein continuirliches Spectrum, bei Photophosphorescenz 10 getrennte Streifen, bei Thermophosphorescenz deren 9, die aber von den vorigen verschieden seien. In demselben Jahre beobachtet auch

---

1) W. Crookes, On a sharp line spectrum of phosphorescent Alumina. Chem. News **56**. p. 59—62, 72—74 (1887).

2) Lecoq de Boisbaudran, Nouvelles fluorescences à raies spectrales bien définies. C. R. **105**. p. 258—261 (1887).

3) V. Klatt und Ph. Lenard, Wiedem. Ann. **38**. p. 90—107 (1889).

4) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, **II**. p. 463—562.

5) G. Chr. Kindt, Phosphorescenzlicht. Pogg. Ann. **131**. p. 160 (1867).

6) E. Hagenbach, Ueber das Aufleuchten, die Phosphorescenz und Fluorescenz des Flussspathes. Ber. chem. Ges. **10**. p. 2232 (1877.)

Liveing[1]) das Fluorescenzspectrum: er sieht bei allen Exemplaren zwei Bänder, im Grün und bei *F*, daneben noch andere Bänder in einzelnen Stücken.

Dass auch E. Becquerel bei Phosphorescenz im Jahre 1859 ein discontinuirliches Spectrum beobachtet hatte, ist schon oben (p. 763) angegeben. Eine erheblich genauere Untersuchung nimmt H. Becquerel[2]) auf. Er erregt theils durch Licht, theils durch Erwärmung eine grössere Anzahl verschieden gefärbter Flussspathe, findet die Spectra im Wesentlichen immer identisch, wenn auch grosse Intensitätsunterschiede bei den einzelnen Bändern vorhanden sind, welche bis zum Fehlen der Bänder gehen können. Folgende Tabelle enthält die Resultate.

Grüner Chlorophan erregt durch		Grüner, violetter, blauer Fluorit erregt durch			Fluorit vom Titlis erregt durch		Violetter Chlorophan erregt durch
Licht	Wärme	Wärme			Licht	Wärme	Wärme
643 Spur	643 Spur	643 stark	—	—	—	643 stark	—
606 schwach	606 stark	608 stark	605 stark	—	—	608 stark	607
592	592	590 }	592 }	592 }	—	592	590 }
—	—	bis }	583 }	583 }	—	—	bis }
573 Spur	573 stark	572 }	572	574	—	574	568 }
564 Spur	564 stark	—	562	—	—	562	—
557 stark	—	557	—	557	557	—	—
552 stark	552 bis	—	—	—	—	—	—
549 stark	546	—	—	—	—	—	549 }
546 s.schwach	546 stark	546 stark	—	546	—	546 stark	— }
542 s. stark	—	542 stark	—	542	542	—	542 }
526 Spur	—	526 s. stark	—	—	—	526 s. stark	— } schwach
510 Spur	—	—	—	—	—	—	— }
497	—	497 }	497 }	497 }	—	497 }	— }
492 stark	492 stark	bis }	bis }	bis }	—	bis }	490 }
478	478 stark	478 }	478 }	478 }	—	478 }	481
—	472 schwach	—	—	—	—	—	—
—	437 schwach	—	—	—	—	—	—

Die verschiedenen Bänder klingen verschieden schnell ab, erscheinen also bei verschiedener Rotationsgeschwindigkeit im Phosphoroscop; ebenso treten sie beim Erwärmen bei verschiedenen Temperaturen auf. Lässt man das Phosphoroscop allmählich schneller laufen, so ist die Farbe des Chlorophans anfangs blau, dann gelb-orange, dann hellgrün. Das spectral zerlegte Licht zeigt zuerst ein continuirliches Band 543—478 mit dem Maximum 531—497; dann erscheinen die Bänder 557, 592, 606, 492—478, dann 542, welches das hellste wird, endlich 492—478. Nun sieht man alle Bänder der Tabelle. Bei noch grösserer Geschwindigkeit erhält man noch continuirliches Licht 542 bis

1) G. D. Liveing, Note on the spectra of calcium fluoride. Proc. Cambr. phil. soc. **3**, 3. p. 96—98 (1878).

2) H. Becquerel, Sur les différentes manifestations de la phosphorescence des minéraux sous l'influence de la lumière ou de la chaleur. C. R. **112**. p. 557—563 (1891); siehe auch C. R. **129**. p. 912—917 (1899).

510. Beim Erwärmen erscheint zuerst 573 und 478, dann ein grünes Band 531—497, welches bald verschwindet; nun sind die Bänder der Tabelle sichtbar; beim Verschwinden des Lichtes bleibt zuletzt 573—478.

Wenn man einen Krystall calcinirt, so leuchtet er nicht mehr durch Wärme, wohl unter Funken und zeigt dasselbe Spectrum, namentlich 531 bis 497. Nach der Einwirkung des Funkens wirkt auch Wärme wieder, aber das Licht ist jetzt viel blauer, zeigt 531—478 und 546—542. Steigt die Temperatur höher, so wird das Licht weissgelb, zeigt 546, 573, 592—600, 492—478.

Aehnliche Details giebt Becquerel auch für die Fluorite; ich verweise dafür auf das Original.

521. Ausführliche Untersuchungen über den Flussspath macht Morse[1]). Er photographirt das Spectrum des ausgesandten Lichtes theils während Belichtung mit Funken, theils beim Erwärmen der Krystalle; im ersten Fall spricht er von Fluorescenz, im zweiten von Phosphorescenz. Ob diese Trennung berechtigt ist, scheint mir recht zweifelhaft; aus den Beobachtungen Becquerel's mit dem Phosphoroscop wissen wir, dass die verschiedenen Theile des discontinuirlichen Spectrums verschieden lange nachklingen, dass einzelne nur 0.001 Secunde dauern; es mögen auch Bänder vorhanden sein, die noch kürzere Zeit andauern, und es ist dann der Willkür überlassen, ob man sie als Phosphorescenz oder Fluorescenz bezeichnen will. Jedenfalls hebt Becquerel vielfach hervor, dass kein Unterschied der Spectra vorhanden sei, ob man die Körper während der Belichtung oder nach derselben betrachtet.

Die wesentlichsten Resultate von Morse bei der Belichtung sind folgende: verschiedene Krystalle von Weardale, England, die farblos oder grün, gelb oder röthlich bis violett gefärbt waren, gaben bläuliches Fluorescenz- und Phosphorescenzlicht. Das Spectrum zeigte immer ein blaues Band, der grüne Krystall daneben Maxima im Grün und Orange, die nur durch ultraviolettes Licht erregt wurden. Die anders gefärbten Exemplare zeigten ausserdem noch eine grössere Anzahl von scharfen Linien im Gelb, Orange und Roth, die auch nur durch ultraviolettes Licht erregt wurden. Diese Linien sind verschieden für die verschiedenen Kristalle, sie erscheinen nur bei Erregung durch Funkenlicht, nicht durch Sonnenlicht. Das Auffallendste aber ist, dass für denselben Krystall die Linien verschieden sind je nach dem Funken, je nachdem er zwischen *Mg*-Electroden oder solchen von *Fe*, *Cd*, *Al* u. s. w. überspringt, d. h. je nach der Wellenlänge des erregenden Lichtes.

Morse giebt Tabellen für zwei Krystalle, die er mit Nr. 4 und Nr. 5 bezeichnet; ich will die Resultate für Nr. 4 zusammenstellen. Die Ueberschrift über den Columnen giebt das Metall an, dessen Funkenlicht erregte. Hinter einzelnen Linien sind die geschätzten Intensitäten angegeben; *s* bedeutet, dass die Linie ganz scharf, *u* dass sie unscharf ist.

---

1) H. W. Morse, Spectra of weak luminescences. Astrophys. J. **21**. p. 83—100 (1905).

Mg	*Fe*	*Cd*	*Al*	*Zn*	*Hg*	*Sn*
6350 (5) *s*						
6250 (3) *s*		6250 (3) *s*				
6210 *u*						
6195 *u*						
6109 (2) *s*	6200 (3) *s*		6100 (3) *s*			
6097 (2) *s*			6081 (5) *s*			
6055 (4) *s*	6059 (5) *s*	6048 (10) *s*		6045 *u*		6046
5953 *d*			5953 }		5963 }	
5915 *d*	5913 *u*	5902 } Bd.	}		}	
5885 } (2) *s*	5870 *u*		} Bd.	5885 } Bd.	}	5885 } Bd.
5840 } (2) *s*		5865 } Bd.	}	5850 } Bd.	}	
5838 breit	5838 *u*	5832 *s*	}	5832 (10) *s*	}	5835 } Bd.
5800 (10) *s*	5807 *u*	5815 *s*	}	5802 (3) *s*	} Bd.	
5770	5767 *u*		5780 }		}	
		5759 *u*		5751 *u*	}	
5733 (100) *s*	5732 *u*		5732 (5) *s*		}	5733 (2) *s*
5713 (3) *s*	5712 *u*			5718 (2) *s*	}	
		5696 *u*		5696	}	
5670 *u*	5667		5679	5670	5678 }	
5612 *u*	5612 } Bd.	5598 } Bd.	5636 } Bd.	5598	5610	
5580 *u*	5574 } Bd.	5571 } Bd.	5589 } Bd.	5570		
	5534	5527	5532 *u*	5528 } Bd.	5533 *u*	
5500 *u*	5510	5498 *u*	5490 *u*	5485 } Bd.	5482 *u*	
5470 *u*	5468 (3) *s*	4565 *u*	5450 *u*	5460		
5435 *u*	5434 *u*	5428 *u*	5420 *u*	5430		
5405 *u*	5400 *u*	5394 *u*	5381 *u*	5398 (10) *s*		
5373 *u*	5374 *u*		5350 *u*	5361 (3) *s*		
5337 *u*	5336 *u*		5318 *u*	5326 (2) *s*		
5283 *u*			5289 *u*			
	5270 *u*		5260 *u*			
	5136 *u*			5237 (3) *s*	5225 *u*	
	5168 *u*				5159 *u*	
					5115 *u*	
			5021		5058 *u*	
			4961		4962 *u*	
					4926 *u*	
	4747 *u*		4757 *u*			

Diese Linien werden nur durch die Wellen zwischen 300 und 200 $\mu\mu$ erregt. Im Phosphorescenzlicht hat sich keine Linie gefunden, deren Wellenlänge kürzer als 470 gewesen wäre.

Diese Resultate überraschen zunächst ausserordentlich; sie erinnern an die Verhältnisse, die Wood in so unübertrefflicher Weise für die Fluorescens des Natriumdampfes genau verfolgt hat. Allein bei genauerer Ueberlegung des sonst Bekannten verlieren sie doch den Charakter des ganz Neuen. Für die phosphorescirenden Sulfide war es längst durch Becquerel bekannt, dass die einzelnen Bänder des Phosphorescenzlichtes nur durch bestimmte Wellenlängen erregt werden, und die gleich zu besprechende Untersuchung von Lenard und Klatt zeigt dasselbe in grösserem Detail. Es scheint nun

durchaus plausibel anzunehmen, dass wenn die Emission nicht in breiten Bändern, sondern in scharfen Linien erfolgt, auch die Erregung nicht durch breite Theile des Spectrums, sondern durch schmal begrenzte Streifen stattfindet. Ist diese Annahme richtig, so können wir erwarten, dass ein Funkenspectrum, welches nur wenige Linien enthält, die stark genug zur Anregung sind, auch nur einige der möglichen Schwingungen des Phosphorescenzlichtes hervorruft. Alle die Linien, welche überhaupt auftreten, bilden das eigentliche vollständige Phosphorescenzspectrum des betreffenden Fluorits, aber jeder besondere Funke erregt nur einzelne Theile des möglichen Spectrums. Dass verschiedene Fluorite zum Theil verschiedene Linien geben, können wir durch verschiedene Verunreinigungen erklären [1]).

Morse nennt, wie schon gesagt, die Erscheinung Fluorescenz, da er während der Bestrahlung beobachtet. Dass man sie aber auch als Phosphorescenz betrachten kann, beweist ein Vergleich mit den oben gegebenen Zahlen von Becquerel, der mit dem Phosphoroscop oder bei Erwärmung beobachtet, also sicher Phosphorescenzlicht vor sich hat. Dabei zeigt sich, dass manche Hauptlinien bei beiden identisch sind, z. B. 606, 573, 546, 524 u. s. w. Werden die Krystalle calcinirt, so zeigen sie nachher durch Funken nur noch das blaue Band, welches etwa von 5000 bis 4000 reicht.

522. Eine zweite Abhandlung von Morse [2]) bezieht sich zweifellos auf Phosphorescenz: er erhitzt einen Chlorophan und einen nahezu farblosen Flussspath und photographirt die Spectra des Thermophosphorescenzlichtes. Der Chlorophan zeigt Folgendes; bei mässiger Temperatur (50°—100°) erscheint grünes Licht. Bei steigender Temperatur wird es schwach, dann erscheint gelbliches Licht, endlich bläuliches. Das Spectrum zeigt ein nahezu continuirliches Band, auf welchem eine grosse Zahl von scharfen Linien liegen. Der Fluorit zeigt mehrere getrennte continuirliche Bänder, ebenfalls mit vielen scharfen Linien. Die stärksten Linien sind in beiden Spectren identisch, sie werden photographirt zwischen 589 und 413.

Ich gebe im Folgenden die Tabellen der Linien:

1. Chlorophan von Amelia Court-House, Va.:

5893 *s*	5175 *u*	4365 (4) *u*
5700 *u*	4700 (2) *s*	4347 (10) *s*
5600 *u*	4630 (1) *u*	4335 (1) *u*
5500 *u*	4580 (5) *s*	4325 (2) *s*
5435 *u*	4525 (1) *u*	4315 (1) *u*
5400 *u*	4457 (2) *u*	4145 (2) *u*
5375 (5) *s*	4415 (5) *s*	4125 (2) *u*

1) C. de Watteville findet keine Unterschiede im Spectrum bei Erregung mit verschiedenem Funkenlicht: C. R. **142**. p. 1078—1080 (1906).

2) H. W. Morse, The thermo-luminescence spectrum of fluor-spar. Astrophys. J. **21**. p. 410—417 (1905). Siehe auch zu beiden Abhandlungen: Proc. Amer. Acad. **41**, Nr. 27 (1906); Contributions from the Jefferson physical laboratory of Harvard University **3**. p. 587—613 (1905).

2. Farbloser Fluorit von Westmoreland N. H.

Man erhält ein Band, das scharf im Grün beginnt, unscharf nach Violett verläuft. Ausserdem folgende Linien und Bänder:

5893 (8) *Na?*	4840 (7) *u*	4540 (2) *u*	4374 (10) *s*
5800 (1) *u*	4815 (3) *s*	4502 (2) *u*	4330 (2) *u*
5720 (1) *u*	4800 (2) *s*	4475 (1) *u*	4312 (1) *u*
5520 (2) *s*	4770 (5) *s*	4462 (2) *u*	4298 (1) *u*
5435 (4) *s*	4715 (1) *u*	4450 (1) *u*	4250 (2) *u*
5375 (9) *s*	4703 (2) *s*	4415 (5)	4230 (2) *u*
5265 } Band	4690 (2) *s*	4398 (1)	4192 (1) *u*
5200 }	4658 (4) *s*	4382 (2) *s*	4150 (2) *u*
4903 (5) *s*	4622 (1) *u*	4370 (2)	4130 (2) *u*
4892 (6) *s*	4580 (4) *s*	4365 (5) Max. von Bd.	4108 (1) *s*

Vergleicht man diese Zahlen mit den vorher von Morse für Fluorescenz gegebenen, so ist die Uebereinstimmung nicht sehr gross, wenn man auch einige Linien wieder findet, wie 5800, 5720 (?), 5520, 5435, 5375 u. s. w. Die meisten dieser Linien finden sich auch bei Becquerel; dass die Uebereinstimmung der Spectra nicht grösser ist, muss man wieder dadurch erklären, dass verschiedenes Material vorlag, also verschiedene Verunreinigungen.

In der letzten der genannten Publicationen sucht Morse der Verunreinigung auf die Spur zu kommen. Nachdem er ältere Versuche derart besprochen, theilt er eigene mit: er erhitzt die Krystalle im Vacuum, sammelt und analysirt die frei werdenden Gase, deren Quantität zum Theil sehr bedeutend ist. Es findet sich CO_2, CO, O, N, H, aber die Menge der Gase steht in keiner Beziehung zu der Färbung oder zu dem Phosphorescenzvermögen. So ist also auch dieser Versuch gescheitert, den Flussspath als feste Lösung zu erweisen.

523. Dass er aber Verunreinigungen enthält, und zwar seltene Erden, hat Humphreys[1]) mit dem Spectroscop gefunden; es liess sich in fast allen Fluoriten Yttrium und Ytterbium nachweisen.

Nachdem zuerst de Watteville[2]) gefunden hatte, dass Flussspath, erregt durch Funken, ein Phosphorescenzspectrum von scharfen Linien auch im Ultraviolett zeigt, liefert die Untersuchung der Kathodophosphorescenz in den Händen von Urbain[3]) einen glänzenden Erfolg. Der Chlorophan zeigt unter Kathodenstrahlen ein ausgezeichnetes discontinuirliches Spectrum; der Ursprung der Linien ist natürlich zunächst unbekannt, da die Körper, von denen wir ähnliche Spectra kennen, die gefärbten seltenen Erden, immer in Calciumoxyd gelöst untersucht wurden, wir aber hier eine Lösung in Fluorcalcium haben.

1) W. J. Humphreys, On the presence of yttrium and ytterbium in fluorspar. Astrophys. J. **20**. p. 266—273 (1904).

2) C. de Watteville, C. R. **142**. p. 1078—1080 (1906).

3) G. Urbain, Recherches des éléments qui produisent la phosphorescence dans les minéraux. Cas de la chlorophane, variété de fluorine. C. R. **143**. p. 825—827 (1906). Vergl. dazu auch die erst während des Druckes erschienene Abhandlung von Urbain und C. Scal: C. R. **144**. p. 30—32 (1907), sowie die schon erwähnte Abhandlung von H. Becquerel, C. R. **144**. p. 671—677 (1907).

Daher wandelt Urbain den Chlorophan in Calciumoxyd um, und findet nun unter Kathodenstrahlen die ihm wohl bekannten Bänder der gefärbten seltenen Erden, *Sa*, *Dy*, *Tb*, *Gd*. Diese Linien sind natürlich ganz andere, als der Chlorophan sie zeigt; um den Beweis vollständig zu machen, stellt Urbain reines Fluorcalcium her und löst darin einzeln die reinen Erden. Er bekommt nun unter Kathodenstrahlen Spectra, die zusammengesetzt das Spectrum des Chlorophans ergeben. Das beweist, dass die Phosphorescenzspectra demselben Gesetz folgen, wie die Funken- und Bogenspectra, dass nämlich das Spectrum eines Gemisches gleich der Summe der Spectra der Componenten ist.

Urbain giebt folgende Tabelle für das Kathodophosphorescenzspectrum des Chlorophans, wobei hinter jede Linie ihr chemischer Ursprung geschrieben ist; *schw.* bedeutet schwach, *st.* = stark, *z.* = ziemlich, *s.* = sehr:

608	ungef. schw.	*Sa*	5515—550	z. st.	*Tb*	4201	schw.	*Tb*	3132	schw.	*Gd*
590—587	st.	*Dy*	548—545	mittelst.	„	4173	„	„	3129	s. schw.	„
585—582	z. st. u.	„	5415—539	s. st.	„	4149	„	„	3120	s. st.	„
579—577	st.	„	495—4935	st.	*Dy*	3822	„	„	3118	s. st.	„
5745—571	st. u.	„	484		*Tb*	3779	„ u.	„	3115	s. st.	„
5685—565	z. st.	*Sa* [1])	456—4535	z. st.	*Dy*	3147	„	*Gd*	3113	s. schw.	„
562—559	schw.	„	4425	schw.	*Tb*	3140	„	„	3064	mittelst.	„
554—552	z. st.	*Tb*	4375	schw.	„	3135	„	„	3062	schw.	„

Ein Vergleich mit den Zahlen Becquerel's für Chlorophan zeigt leidliche Uebereinstimmung, mit denen Morse's sehr geringe. Dabei ist aber zu bedenken, dass die Erregungsart eine andere ist, und dass verschiedene Chlorophane verschiedene Verunreinigungen enthalten können.

Ich will nicht unterlassen, hervorzuheben, dass dadurch für die Phosphorescenzspectra ein neues Feld eröffnet ist, chemische Analyse, die ganz enorme Empfindlichkeit besitzt. Uebrigens ist sie schon früher in dieser Weise benutzt worden, namentlich von Muthmann [2]).

524. Ich komme nun zur Hauptarbeit von Lenard und Klatt [3]), und werde versuchen, aus ihr die wesentlichsten Resultate herauszuschälen. Erregt wird hauptsächlich: 1. mit ultraviolettem Licht, welches von einem Kohlebogen erhalten ist und durch ein Wood'sches Filter von Nitrosodimethylanilin mit grünem Glas von dem sichtbaren Licht getrennt wird. Es zeigt sich, dass namentlich die Cyanbande 359 hindurchgeht. 2. In einem kurzen Spectrum, welches durch Quarzapparat entworfen wird. Die Beobachtung geschah mit einem Taschenspectroscop.

Lenard und Klatt untersuchen nur die Phosphore, die aus den Sulfiden von *Ca*, *Sr*, *Ba* durch Zusatz von Metallen entstehen (vergl. § 501). Sie finden, dass jedes Spectrum aus einer Reihe von Banden besteht, die aber

---

1) Die Zugehörigkeit dieses Bandes zu *Sa* ist nicht ganz sicher.

2) W. Muthmann und E. Baur, Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrates und der Auer'schen Glühkörper. Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 2028—2031 (1900).

3) Ph. Lenard und V. Klatt, Ueber die Erdalcaliphosphore. Drude's Ann. **15**. p. 225—282, 425—484, 633—672 (1904).

einerseits nicht immer alle sichtbar sind, andererseits oft zusammenfliessen. Es handelt sich darum, ein ideales Spectrum festzustellen, d. h. die Lage aller Banden zu ermitteln, welche der betreffende Phosphor unter allen möglichen Erregungsarten geben kann. Das Auftreten der einzelnen Banden ist bedingt durch 1. die Temperatur des Phosphors, 2. die Wellenlänge des erregenden Lichtes, 3. die Zeit der Beobachtung nach der Belichtung. Es giebt Banden, welche sehr schnell abklingen, Momentanbanden nach Lenard und Klatt, und solche, die lange andauern, Dauerbanden. Beobachtet man also während der Erregung oder unmittelbar hinterher, so sieht man Momentan- und Dauerbanden; beobachtet man etwas später, so erhält man nur die Dauerbanden. Es zeigt sich ferner, dass eine und dieselbe Bande je nach der Temperatur Momentan- oder Dauer-Bande sein kann; im Allgemeinen ist jede Bande bei sehr tiefer Temperatur Momentanbande, wird bei höherer Temperatur Dauerbande, bei noch höherer wieder Momentanbande. Die zur Beobachtung einer Bande günstigste Temperatur ist natürlich diejenige, wo sie Dauerbande ist. Da das sehr verschiedene Temperaturen sind, bei einigen Banden —100°, bei anderen 0° oder +100°, so unterscheiden die Autoren die Banden als Kältebanden und Hitzebanden, d. h. solche, die bei tiefer oder bei hoher Temperatur Dauerbanden werden und maximale Intensität haben.

Durch diese Eigenschaften der Banden ist es möglich, jedes einzelne Band von seinen Nachbarn mehr oder weniger zu isoliren und einigermaassen zu messen, das Spectrum also in seine Componenten zu zerlegen und alle möglichen Banden aufzufinden. Es ist dazu nöthig, bei verschiedenen Temperaturen, bei verschiedener Bestrahlung und zu verschiedenen Zeiten des Abklingens zu beobachten.

Die Lage jedes Bandes ist ausschliesslich bedingt von dem Sulfid und dem Metall, hängt nicht ab von dem schmelzbaren Zusatz und der Temperatur, welche nur die Intensität und die Abklingungsgeschwindigkeit beeinflussen. Ich gebe im Folgenden eine Tabelle der von Lenard und Klatt für die verschiedenen Combinationen gefundenen Wellenlängen der Banden. Dazu ist zu bemerken, dass die Messungen wenig genau sind, verschiedene Angaben für dieselbe Bande oft um 50 A differiren; für manche Banden ist man auf das Ablesen aus den Zeichnungen angewiesen. Meine Zahlen sind zum Theil Mittelwerthe der verschiedenen Angaben.

1. *Ca*-Sulfide mit

Cu	*Pb*	*Mn*	*Ni*	*Bi*	*Sb*
γ 605 H	γ 600 *H*	α 600	α 635	γ 595 *K*	γ 595 *K*
α_1 545 *K*	α_1 550 *H*	β 530 *K*	β 567 *K*	β 525 *H*	α 533
α_2 515	α_2 525 *K*	γ 480 *H*	γ_1 527 *H*	α_1 472 *H*	δ 492 *H*
β_1 475 *H*	β_1 475		γ_2 440 *H*	α_2 454	β 460 *H*
β_2 445 *K*	β_2 420			α_3 443 *K*	
β_3 422 *H*					

2. *Sr*-Sulfide mit

Cu	*Pb*	*Ag*	*Zn*	*Mn*	*Bi*
γ 600 *K*	α 550	γ 620 *H*	α 550 *K*	β_1 602 *K*	γ 630 *K*
$\left.\begin{matrix}\alpha_1\\\alpha_2\end{matrix}\right\}$ 535	β_1 470	α_1 600	δ 495 *H*	α 560	α_1 580
	β_2 443	α_2 550	β 420 *K*	β_2 540 *K*	β 534 *H*
β_1 485 *H*	β_3 410	β 420			α_2 523
β_2 455 *H*					α_3 475

3. *Ba*-Sulfide mit

Cu	*Pb*	*Bi*
α_1 610	α_1 600	α_1 595
α_2 587 *K*	α_2 582	β 547 *H*
β_1 550 *H*	β_1 550 *K*	α_2 537 *K*
β_2 537 *H*	β_2 450 *K*	α_3 512
β_3 525 *H*		
β_4 465 *K*		

Hinter die Banden ist theilweise ein *H* oder *K* geschrieben, welches bedeuten soll, dass die betreffende Bande Hitze- oder Kälte-Bande ist.

525. Jede dieser Banden wird erregt nur von gewissen Wellenlängen von einem Theile des Spectrums, und zwar im Allgemeinen nur vom Violett und Ultraviolett. Um diese Beziehungen genauer zu untersuchen, entwerfen Lenard und Klatt auf einer gepressten Schicht des Leuchtpulvers ein Spectrum mit Hülfe eines Quarzapparates. Das Spectrum ist im sichtbaren Theil nur 5 mm lang, im ultravioletten 40 mm. Dann beginnt das Pulver an allen den Stellen zu leuchten, an welche erregende Strahlen fallen. Da derselbe Strahl aber verschiedene Bänder erregt, so ist das Licht, welches von jeder Stelle ausgeht, gemischtes Licht. Um es in seine Bestandtheile, die einzelnen Bänder, zu zerlegen, verwenden die Autoren die bei der Fluorescenz viel benutzte Methode der gekreuzten Prismen, d. h. sie betrachten das auf dem Pulver erzeugte Spectrum durch ein Prisma, dessen brechende Kante parallel der Lichtlinie auf dem Pulver ist. Damit wird das von jeder Spectralregion erregte Licht zu einem Spectrum ausgebreitet, man kann seine Zusammensetzung also erkennen.

Es zeigt sich, dass die Verhältnisse ausserordentlich complicirt liegen; sie mögen an einem Beispiel, *Ca*-Sulfid mit Nickel, besprochen werden. Wie die obige Tabelle zeigt, sind 4 Banden, α, β, γ_1, γ_2 vorhanden. α wird erregt durch die Wellenlängen von 230 bis 430, aber sehr verschieden stark. Geht man von 230 zu längeren Wellen, so wächst die Helligkeit von α bis zur Wellenlänge 280, dann nimmt sie wieder ab, und zwar fast bis 0 bei der Wellenlänge 325, wächst dann wieder, erreicht die grösste Helligkeit bei 375, um dann wieder bis zu 0 abzunehmen bei 430. Aehnlich wird β erregt durch die Wellen von 200 bis 380, maximal durch 250; γ_1 wird erregt durch 275

is 420, wobei zwei Stellen maximaler Erregung vorhanden sind, 310 und 390, ährend bei der dazwischenliegenden Wellenlänge 350 die Erregung 0 ist. as Band γ_2 endlich wird von den Wellenlängen 225 bis 280 und 325 bis 380 rregt. (Siehe Fig. 93, Nr. 10 bis Nr. 12.)

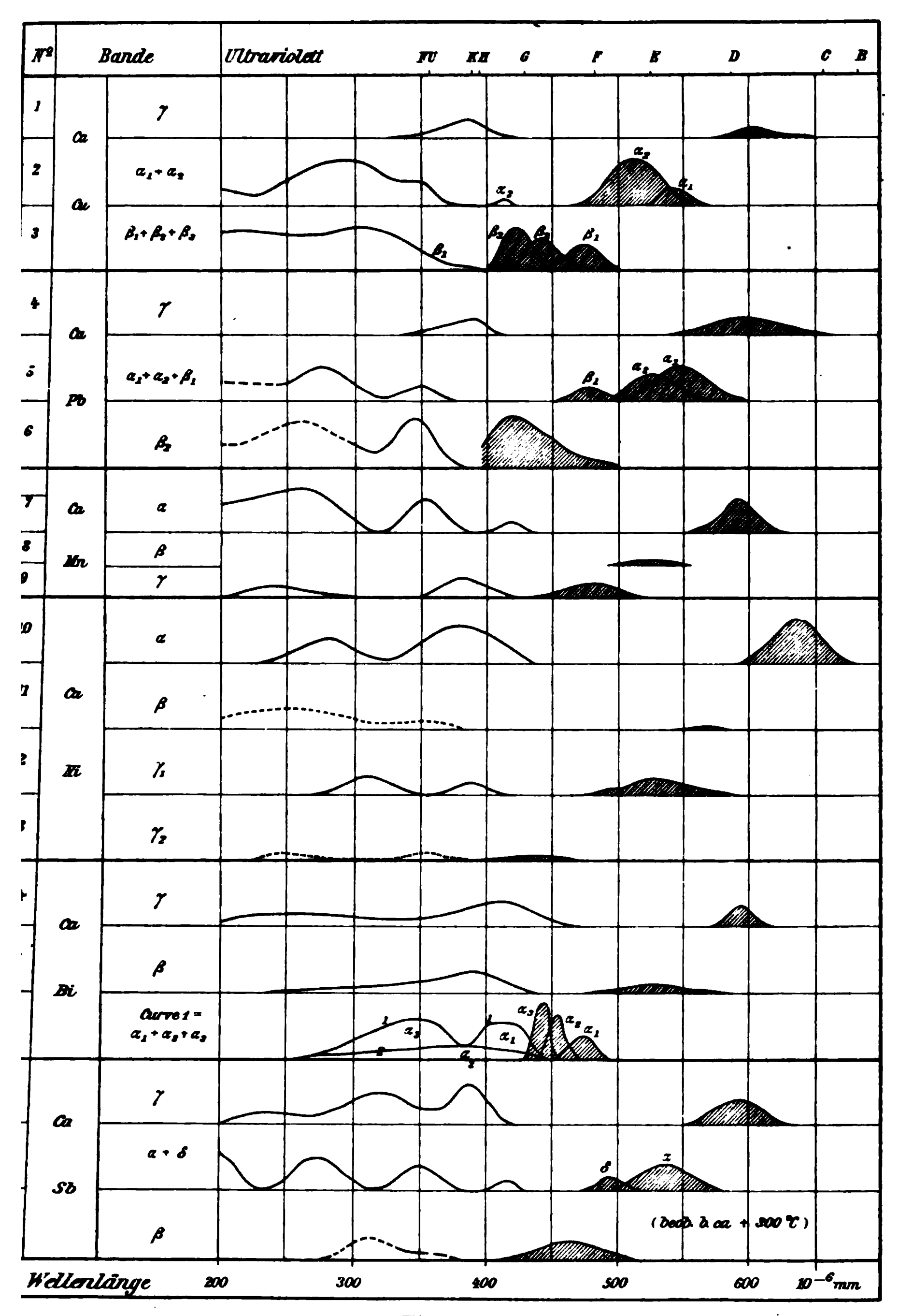


Fig. 93.

Eine einfache Uebersicht über diese Erscheinungen kann man nur durch graphische Darstellung geben; nimmt man als Abscissen die Wellenlängen, als Ordinaten die Stärke der Erregung, so erhält man für jedes Phosphorescenz-

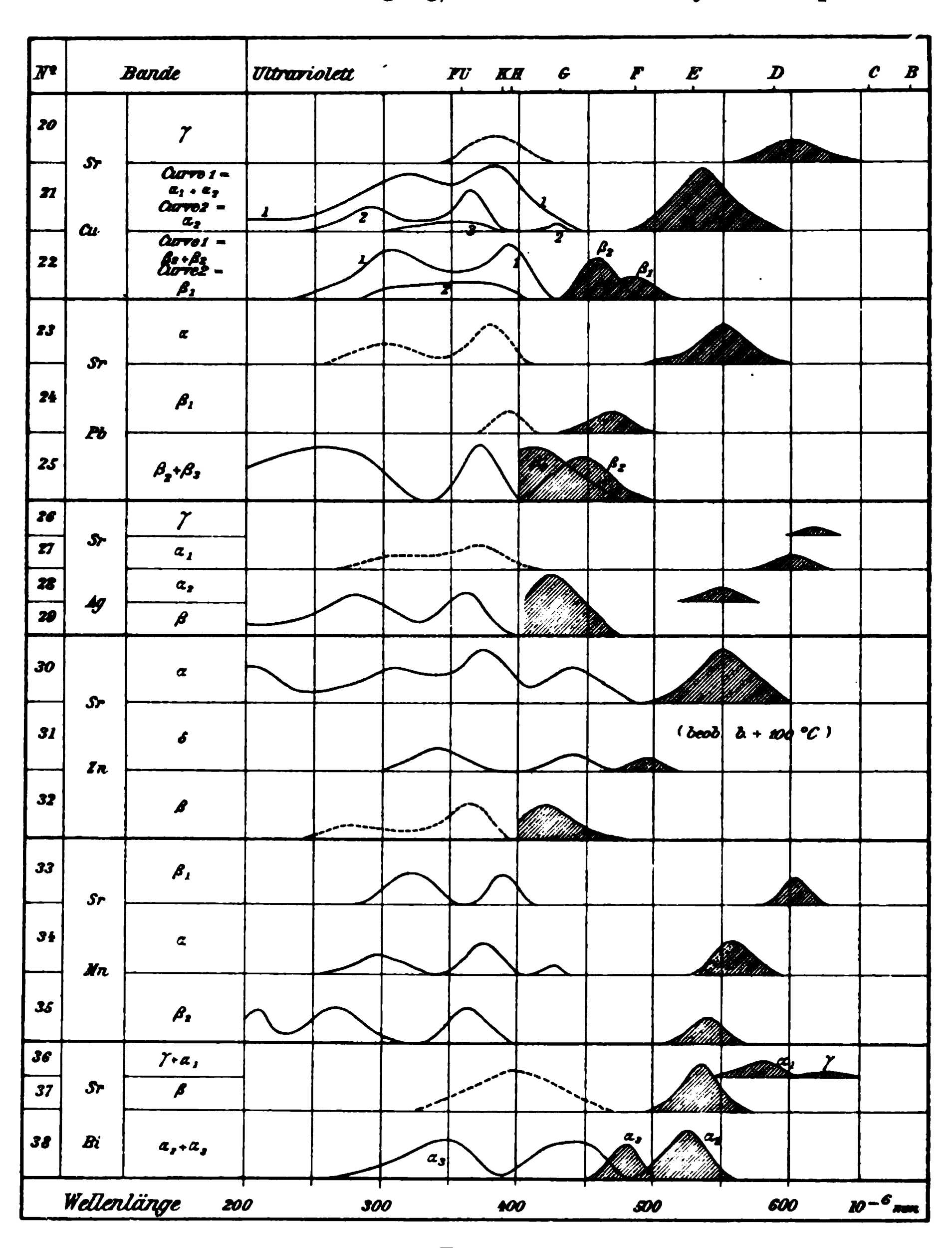


Fig. 94.

band eine Curve, welche die Autoren „Erregungsvertheilung“ nennen. Solche Curven sind in folgenden Figuren 93, 94 u. 95 für sämmtliche untersuchten Phosphore von Lenard und Klatt gezeichnet. In jeder Figur ist ferner die betreffende erregte Bande schraffirt auch eingezeichnet, und zwar in der

tärke, welche sie bei gewöhnlicher Temperatur durch die günstige Erregung nd bei dem günstigsten schmelzbaren Zusatz (der die Intensität, nicht die Lage eeinflusst) hat. Für einzelne Banden, die nur bei höherer Temperatur erscheinen, t die passende Temperatur gewählt, das aber dann an der Curve bemerkt.

Die Feststellung der Curven ist natürlich sehr schwierig, sie ist nicht allen Fällen sicher gelungen. Dann sind die Curven der Erregungsvertheilung punctirt gezeichnet. In manchen Fällen, wo Banden sehr nahe zu-

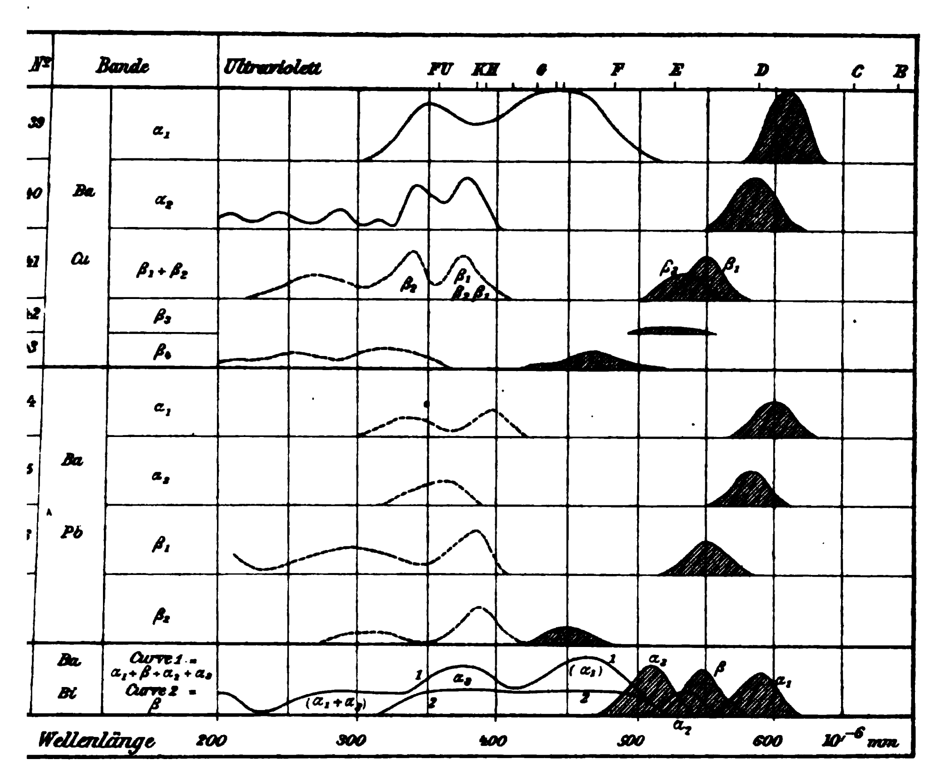


Fig. 95.

nenliegen, ist es nur möglich gewesen, ihre gemeinsame Erregungsverung zu finden.

Die Curven der Erregungsvertheilung geben durch die Höhe der Ordi- die Intensität jeder Bande bei Erregung durch eine bestimmte Wellen- an. Wir haben aber früher als Resultat der Versuche von Lenard Klatt gefunden, 1. dass jede Bande Momentan- oder Dauerbande ist, 2. dass Dauer und Intensität von der Temperatur des Phosphors abhängt. ıtstehen daher die Fragen: Kann bei Erregung durch gewisse Wellen- n der Erregungsvertheilungs-Curve die Bande Momentanbande sein, bei gung durch andere Dauerbande, oder erregen alle Wellenlängen gleich? utoren finden, das Letzteres gilt; unter gegebenen Bedingungen haben bei Erregung mit allen Wellenlängen der Erregungsvertheilung nur

Momentanleuchten oder nur Dauerleuchten. Die zweite Frage: Hängt die Erregungsvertheilung von der Temperatur ab, wird von den Autoren verneint. „Die Erregungsvertheilungen sind unabhängig, sowohl von der Art des schmelzbaren Zusatzes, wie auch von der Temperatur; sie gehören als unveränderliche Attribute zu ihren Banden."

Wenn Lenard und Klatt am Schlusse ihrer Abhandlung[1]) versuchen, die gesammten Phosphorescenzspectra zu vergleichen und Regelmässigkeiten herauszufinden, so gehe ich darauf nicht ein. Die Resultate sind zu dürftig, die Regeln haben eine Menge Ausnahmen, und es steckt viel Willkür in ihrer Aufstellung. Erwähnt sei nur noch, dass die Bezeichnung der Banden so gewählt ist, dass analoge Banden, — namentlich Temperatureinflüssen gegenüber analog, — die gleichen Buchstaben erhalten haben.

Aus der Arbeit von Lenard und Klatt will ich noch eine Angabe anführen: im Allgemeinen benutzen sie nur Erregung durch Licht, aber sie haben auch Kathodenstrahlen und Zinkfunken angewandt. Sie finden[2]), dass bei jeder Erregungsart dieselben Banden auftreten, wenn auch mit verschiedenen relativen Intensitäten, und dass die Dauer des Nachleuchtens dieselbe bleibt. Bei weitem am stärksten wirken schnelle Kathodenstrahlen; Lenard schätzt, dass die von einem Schlag eines kräftigen Inductoriums abgegebene Energie so gross ist, wie die von 20 Secunden Sonnenlicht. Daraus erklärt sich, dass Kathodenstrahlen Phosphorescenzen hervorbringen können, wo jede andere Erregungsart versagt.

526. Die Beobachtungen von Lenard und Klatt beschränken sich auf die Banden, die im sichtbaren Theil des Spectrums liegen. Dagegen stellt sich Schuhknecht[3]) gerade die Aufgabe, die Lichtemission im Ultraviolett zu studiren, erregt durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Wenn der Autor überall von Fluorescenz spricht, so wird man wohl ohne grosse Bedenken darunter auch Phosphorescenz verstehen. Er lässt die Strahlen durch ein Prisma auf eine photographische Platte fallen und bestimmt die Wellenlängen der Grenzen der Schwärzung. Er findet überall nur continuirliche Spectra. Die Resultate sind in folgenden Tabellen angegeben:

1. Röntgenstrahlen:

Körper	Grenzen d. Spectrums	Maximum
Flussspath	364—240	284
„	390—231	284
Scheelit	480—375	433
Zinksulfid	509—412	450
Ichthyophtalm	500—399	454
Platinkaliumcyanür . . .	490—412	450
Baryumplatincyanür . .	509—442	480
Calciumplatincyanür . .	509—455	480
Urankaliumnitrat . . .	Spur bei 415	—
Uranammoniumfluorid . .	440—380	410

1) l. c. p. 633 ff. 2) l. c. p. 476.

3) P. Schuhknecht, Untersuchungen über ultraviolette Fluorescenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Dissert. Leipzig 1905, bei Porzig, 38 pp.

2. Kathodenstrahlen.

Körper	Sichtbares Licht	Spectrum	Maximum
Barynmfluorid	violett	450—216	321
Flussspath	violett	384—231	284
Zircon von Ceylon . . .	violett	480—220	—
Zircon von Miask . . .	goldgelb		
Baryt (Krystall)	lachsfarben	480—246	317
Scheelit	himmelblau	480—330	403
Balmain'sche Farbe . . .	violett	509—342	(442 u. 386)
Ichthyophtalm	hellblau	(470—372)	(412)
$MgSO_4 + ZnSO_4$ . . .	hell violett	480—290	399
$ZnSO_4 + MnSO_4$ . . .	rubinroth	(490—360)	(416)
$BaSO_4$	weissl. violett	(442—300)	(360)
Zinksulfid	grün	(509—412)	(450)
Strontiumfluorid	schwach	(470—229)	(300)
$MgSO_4 + NiSO_4$ . . .	schwach	(520—302)	—
Strontiumsulfat	gelblich weiss	(400—286)	(325)
Strontianit	—	(450—386)	(412)
Cölestin	röthlich weiss	480—346	400
$PbSO_4$	blau-violett	480—280	390
$PbFl_2$	blau	480—375	428
Schwerspath	heliotrop	399—263	310

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten, dass das Ergebniss zweifelhaft Auch Schuhknecht findet, dass Erregung durch Röntgen- und Kathoden-ıhlen die gleichen Resultate liefert, abgesehen von der Intensität.

527. Interessante Beobachungen über Kathodophosphorescenz organischer ·per bei niedriger Temperatur (flüssige Luft) sind vor kurzem von Gold-in [1]) veröffentlicht. Er findet, dass zahlreiche Körper der aromatischen he gut phosphoresciren und ein characteristisches discontinuirliches Spec-n zeigen, namentlich diejenigen, welche mehrere verbundene Benzolringe ıalten. Goldstein beschreibt die Spectra von Xanthon, Naphtalin, Brom-ıtalin, Benzophenon, Dibenzyl, Stilben, Anthrachinon, Anthracen, Naphto-il, Methylnaphtalin, Chinolin u. s. w., freilich nur angenähert und nur sichtbaren Spectrum. Nach seinen Angaben scheinen nahe verwandte ɔer auch Spectra von verwandtem Character zu geben, aber jede Aenderung Molecularbaus macht sich bemerklich; so geben auch isomere Substanzen chiedene Spectra. Dies Gebiet lässt eine eingehende Forschung sehr ənd erscheinen; da es sich fast durchweg um Körper handelt, welche acteristische Absorption im Ultraviolett zeigen, nach den Untersuchungen Hartley, so würden sich wahrscheinlich interessante Beziehungen ergeben.

528. Ich habe schliesslich noch die Untersuchung der Zinkblende durch ıols und Merritt zu erwähnen. Sie finden [2]), dass dieselbe drei Banden

1) E. Goldstein, Ueber discontinuirliche Leuchtspectra fester organischer Körper. Ber. .. Ges. 1904. p. 156—170, 185—190. Vergl. auch Ber. Chem. Ges. 36. p. 1976—1984 (1903).

2) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. V. The luminescence of Blende. Physic. Rev. 20. p. 120—122, 21. p. 247—259 (1905).

besitzt, deren Maxima bei etwa 510, 480 und 420 liegen. Bei Erregung mit Bogenlicht durch Glas hindurch erscheint nur das grüne Band bei 510. Bei Erregung durch Funkenlicht von *Mg*- oder *Fe*-Electroden erscheinen 480 und 420 gut, 510 ist kaum sichtbar; bei Erregung durch Röntgenstrahlen ist 510 am stärksten, 480 fehlt. 420 wird nur durch ultraviolettes Licht erregt, 510 auch am besten durch Ultraviolett, aber auch 497—472 wirken erregend. Da das Band von 556 bis 454 reicht, läge hier ein Widerspruch gegen die Stockes'sche Regel vor.

529. Ich will hier gleich die Besprechung dieser Regel anknüpfen. Bekanntlich hat Stokes für die fluorescirenden Körper die Regel gefunden, dass sie immer Licht von grösserer Wellenlänge aussenden, als das erregende besitzt, und die Frage nach der Gültigkeit dieser Regel hat zu einer umfangreichen Litteratur Veranlassung gegeben. Wir können heute wohl sagen, dass die Regel für Fluorescenz nicht allgemein gültig ist. Für die Phosphorescenz hat zuerst E. Becquerel bei seinen Arbeiten widerholt [1]) ausgesprochen, das Gesetz erweise sich überall richtig; auch Wiedemann und Schmidt [2]) äussern sich in diesem Sinne. Lenard und Klatt [3]), die wie besprochen die Methode der gekreuzten Prismen benutzen und dabei bequem die Gültigkeit oder Ungültigkeit des Gesetzes beobachten können, finden es überall gültig. Nur in der eben erwähnten Abhandlung von Nichols und Merritt wird eine Verletzung des Gesetzes statuirt. Ob indessen eine solche wirklich vorliegt, scheint mir noch nicht ganz sicher; es wäre wohl möglich, dass das Band bei 510 noch aus zweien zusammengesetzt ist, und dass durch die Region 497—472 nur die Componenten von grösserer Wellenlänge erregt wird.

Auch Becquerel beobachtet einmal [4]) an einem Chlorophan eine Abweichung von der Stokes'schen Regel; es gelingt ihm aber nachzuweisen, dass sie nur scheinbar ist: der Krystall war durch die Bestrahlung erwärmt worden, und die Wärme hatte das betreffende Phosphorescenzlicht hervorgerufen, es war Thermophosphorescenz, nicht Photophosphorescenz.

Bedenklicher für die Gültigkeit der Stocks'schen Regel scheinen mir folgende Thatsachen:

1. Es ist von Becquerel, Draper, Lommel, Mourelo u. A. [5]) angegeben, dass wenn man auf einer phosphorescenzfähigen Platte Leuchten an einer begrenzten Stelle erregt, das Leuchten sich ausbreitet, weil das Licht eines Theilchens die Nachbartheilchen erregt. Wenn man annimmt, das durch Ausbreitung erregte Licht habe dieselbe spectrale Zusammensetzung wie das ursprüngliche Phosphorescenzlicht, — worüber aber Versuche nicht

---

1) E. Becquerel, siehe z. B. Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 49 (1859), C. R. **69**. p. 994—1004 (1869); C. R. **88**. p. 1237—1238 (1879).

2) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).

3) Ph. Lenard und V. Klatt, siehe z. B. Drude's Ann. **15**. p. 468 Anmerkung.

4) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 85 (1859).

5) Vergl § 533.

emacht zu sein scheinen, — so läge hier Erregung von Licht durch die leiche Wellenlänge vor, also eine Verletzung der Stokes'schen Regel. Es it aber sehr möglich, dass eine spectrale Untersuchung zeigen würde, dass as durch Ausbreitung erregte Licht im Mittel etwas längere Wellenıngen besitzt.

2. Man hat gefunden, dass gewisse Wellenlängen bei gewissen Phosıoren auslöschend wirken können, wenn die Phosphore stark leuchten, ergend, wenn sie schwach leuchten; namentlich Dahms[1]) hat diese Verhältnisse nauer untersucht; da er aber das emittirte Licht nicht spectral untersucht, weiss man nicht, ob eine Verletzung der Stokes'schen Regel vorliegt. ıgegen hat Stokes selbst gefunden, dass der Auslöschung zuerst eine Anhung anders gefärbten Lichtes, als es der Phosphor gewöhnlich aussendet, rhergeht. Bei einem blau leuchtenden *Ca*-Sulfid ist z. B. das durch Ultrah und Roth angefachte Licht grünlich. Auch hier braucht freilich keine rletzung der Regel vorzuliegen. Man braucht nur anzunehmen, der Phosır sende blaues Licht stark, grünes Licht schwach aus; durch die rothen ahlen wird beides angefacht, aber das blaue sehr schnell ausgetrieben, das ne langsam; so würde sich die Erscheinung ergeben; wir hätten dann ne Neuerregung grünen Lichtes durch rothes, sondern nur eine Ausbung schon vorhandenen Lichtes. Auch hierfür liegen keine genaueren ersuchungen vor.

3. H. Becquerel[2]) erwähnt, durch die Spectralregion 927—861 werde wismuthhaltiges blau leuchtendes *Ca*-Sulfid zu grünem Leuchten angeregt. Notiz ist zu kurz, als dass man ersehen könnte, ob es sich um etwas eres handelt, als den eben besprochenen Fall, und ob hier eine Verletzung Regel vorliegt oder nicht.

Jedenfalls scheint mir aus Allem hervorzugehen, dass man bisher nicht Sicherheit sagen kann, ob die Stokes'sche Regel für Phosphorescenz ahmslos gilt oder nicht.

Nichols und Merritt[3]) versuchen eine Erklärung für die Geltung der es'schen Regel zu geben, die mir sehr gezwungen erscheint.

530. In all den bisher besprochenen und auch in den weiteren Fällen nan nur sichtbare oder ultraviolette Strahlung in Emission erhalten. Es ıum anzunehmen, dass gar kein ultrarothes Phosphorescenzlicht vorhanden viel wahrscheinlicher ist es, dass bei der Schwäche des Phosphorescenzs überhaupt unsere Beobachtungsmittel für Ultraroth nicht empfindlich sind. Uebrigens ist in neuerer Zeit wohl auch kaum energisch nach m Licht gesucht worden, und in älterer Zeit war die Thermosäule noch lich schlechter. Mit ihr hat Becquerel[4]) nichts finden können.

1) Vergl. § 537.
2) H. Becquerel, C. R. **112.** p. 557—563 (1891).
3) E. L. Nichols and E. Meritt, Phys. Rev. **21.** p. 411—413 (1905).
4) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (4) **55.** p. 110, (4) **57.** p. 114 (1859).

Ganz von der Hand zu weisen ist freilich die Möglichkeit nicht, dass durch innere Gründe das Auftreten ultrarother Strahlung unmöglich gemacht werde, wenn man an die in dem nächsten Abschnitt zu besprechende Wirkung langer Wellen denkt; wenn diese vorhandene Strahlung auslöschen können, so könnten sie auch wohl ihr eigenes Auftreten verhindern.

B) Wirkung der längeren Wellen.

531. Bisher ist nur die Wirkung der kürzeren Wellenlängen auf die phosphorescenzfähigen Körper besprochen worden, die nach den allgemeinen Angaben, schon der älteren Beobachter, viel kräftiger ist, als die der längeren Wellen. Erst Ritter [1]) bemerkt 1803, dass die rothen und ultrarothen Strahlen nicht nur schwächer erregend wirken, sondern sogar, wenn man sie auf eine leuchtende Schicht fallen lässt, das Leuchten vernichten. Ritter erklärt das durch die Annahme verschiedenartiger chemischer Wirkung der langen und kurzen Wellen; erstere sollen oxydiren, letztere reduciren. Dieselbe Beobachtung ist dann von Seebeck [2]) wiederholt worden. Gewöhnlich wird er als der Entdecker der Erscheinung angegeben [3]), was aber nicht richtig ist, da Seebeck in seiner Arbeit die ältere Bemerkung von Ritter erwähnt.

Diese Thatsache wurde vollständig vergessen, so dass E. Becquerel [4]) sie am Calciumsulfid im Jahre 1842 von neuem selbständig fand. Als er dies in der Pariser Academie vortrug, bemerkte Arago, das sei schon Seebeck bekannt gewesen; auf diese Bemerkung wird sich wohl die übliche falsche historische Angabe stützen. Becquerel hat die Erscheinung dann näher verfolgt. So findet er [5]), dass wenn man auf leuchtendes *Ca*-Sulfid ein Spectrum für mehrere Secunden fallen lässt, von etwa *G* an nach längeren Wellen hin Alles dunkel ist. Auch wenn man die Fläche nur erwärmt, wodurch die leuchtenden Theile heller werden, und auch vorher belichteter, aber nicht mehr sichtbar leuchtender Phosphor zum Leuchten gebracht wird, bleibt dieser Theil dunkel, die langen Wellen haben die Phosphorescenzfähigkeit vernichtet. Ebenso verhält sich Baryumsulfid.

532. Ausführlicher beschäftigt sich Becquerel [6]) mit der Erscheinung in der folgenden Arbeit. Hier entdeckt er, dass das Licht durch die rothen Strahlen nicht einfach vernichtet wird, sondern dass die getroffenen Stellen

---

1) J. W. Ritter, Gehlen J. **6** p. 633—719 (1803).

2) T. J. Seebeck, Göthe, Zur Farbenlehre, 4. Band, p. 322—344 der Weimarer Ausgabe.

3) D. Hahn in seiner Dissertation: Die Phosphorescenz der Mineralien, Halle 1874, sagt B. Wilson bemerke zuerst die auslöschende Wirkung der rothen Strahlen in seinem Buche: A series of experiments relating to phosphori ... London 1775. Ich habe bei Wilson keine derartige Angabe gefunden.

4) E. Becquerel, Bibliothèque univers. de Genève **40**. p. 341—367 (1842); C. R. **14**. p. 901—903 (1842). Hier befindet sich die Bemerkung von Arago.

5) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **9**. p. 316 ff. (1843).

6) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **22**. p. 244—255 (1848).

ɀuerst heller aufleuchten, dann erst dunkel werden, dass also zuerst eine ınfachende Wirkung eintritt. Dasselbe würde eintreten, wenn wir diese Stelle erwärmen würden, und es liegt nahe, anzunehmen, dass wirklich die im ·othen Theile des Spectrums stärker vorhandene Wärmewirkung für den ;anzen Effect verantwortlich zu machen ist. Aber Becquerel nimmt das ıicht an; er sagt ausdrücklich: „L'effet produit dans la partie rouge du pectre provient d'une action propre du rayonnement, et nullement de l'élévation e température qui pourrait résulter des effets calorifiques du spectre.“ [1]) Ver-)lgt man die auslöschende Wirkung genauer, so zeigt sich bei einem grün ›uchtenden *Ca*-Sulfid, dass sie bei *C* und *D* beginnt, sich einerseits bis ins Ultraroth erstreckt, andererseits bis zwischen *G* und *H*. Bei einem blau ıuchtenden Sulfid ging die Wirkung bis H.

Riess [2]) beobachtet, dass auch bei Diamanten das rothe Licht die Phos- horescenz in sehr kurzer Zeit vernichte.

Später findet Becquerel [3]) in den gelben Krystallen der künstlichen inkblende ein besonders günstiges Material für die Auslöschung. Dann ıtersucht er [4]), ob auch bei den schnell abklingenden Phosphoren, die nur im ıosphoroscop gut zu untersuchen sind, eine solche Wirkung eintritt. Er ut dazu einen sehr grossen Apparat, in welchem die bestrahlte Fläche 6 cm ng, 4 cm breit genommen werden kann, klebt die Pulver auf ein Glimmer- ıtt in sehr dünner Schicht, so dass er sie in durchgehendem Licht unter- ›hen kann, und lässt nun im Phosphoroscop ein kurzes lichtstarkes Spectrum ffallen. Gleichzeitig aber wird der Phosphor dauernd von schwachem issem Licht bestrahlt. Nimmt man Calciumsulfide, so kommt man bei ser Beobachtungsart nicht über die erste Stufe, die des Anfachens, hinaus: s Ultraroth und der weniger brechbare Theil erscheinen dauernd heller, der brechbarere. Nimmt man dagegen die grüne Zinkblende, bei welcher auslöschende Wirkung viel energischer ist, so sieht man das Stück von *F* ins Ultraroth dunkel. In diesem dunkeln Theil bemerkt aber Becquerel l bleibende Streifen; er weiss nicht, ob sie etwa Fraunhofer'schen Linien sprechen, oder einer besondern Eigenschaft der Zinkblende. Nimmt man lich Körper wie Thonerde, Diamant, Uransalze, so erhält man keinerlei ·kung. Daraus erkennt man, dass für eine kräftige auslöschende Wirkung Phosphor passend gewählt werden muss; er darf weder zu lange nach- hten, wie die Sulfide, noch zu schnell abklingen, — wenn man obige hode verwendet.

---

1) l. c. p. 252. Ich citire diese Stelle, weil man in neueren Arbeiten die Angabe findet, ꞁuerel habe behauptet, es liege nur Wärmewirkung vor. Siehe z. B. A. Dahms, e's Ann. **13**. p. 425—463 (1904).

2) P. Riess, Zur Phosphorescenz des Diamants. Pogg. Ann. **64**. p. 334—335 (1845).

3) E. Becquerel, C. R. **63**. p. 142—146 (1866).

4) E. Becquerel, C. R. **69**. p. 994—1004 (1869).

Die im Ultraroth hell bleibende Stelle des Zinksulfids wird wohl Veranlassung geworden sein, dass E. Becquerel sich nun dazu wendet, die Erscheinung zu benutzen zur Untersuchung des ultrarothen Sonnenspectrums. Diese Anwendungen will ich nachher gesondert besprechen.

533. Eine wichtige Neuerung verdanken wir Draper[1]): nachdem die Platten mit phosphorescirender Substanz vorbelichtet sind, so dass sie leuchten, dann ein Spectrum auf ihnen entworfen ist, welches im langwelligen Theil auslöscht, bringt er die phosphorescirende Platte in Contact mit einer photographischen Platte, die dann entwickelt wird. Man erhält auf ihr ein negatives Bild, in welchem die ausgelöschten Theile hell, die noch leuchtenden geschwärzt sind, und hat damit ein dauerndes Bild des Spectrums gewonnen, an welchem man z. B. die Lage der ultrarothen Fraunhofer'schen Linien messen kann. Freilich sind die Bilder sehr schlecht und unscharf, was Draper darauf zurückführt, dass die von der phosphorescirenden Schicht ausgehenden Strahlen die Nachbartheile der Schicht zu erregen im Stande sind. Dadurch verwischen sich die Grenzen zwischen hell und dunkel. Lommel[2]) sagt in einer nachher zu besprechenden Arbeit, das gelte zwar für das Gebiet der erregenden Strahlen, wo die Fraunhofer'schen Linien hell auf dunklem Grunde erscheinen müssten, aber nicht erscheinen, weil sie eben von den Rändern her auch erregt werden; aber es gelte nicht im Gebiet der auslöschenden Strahlen, da die auslöschende Wirkung sich nicht ausbreite, und die Ausbreitung der hell gebliebenen Theile durch die auslöschende Wirkung im Schach gehalten werde.

Dass eine solche Ausbreitung des Lichtes stattfinde, hatte schon Becquerel[3]) bemerkt; es wird auch von Mourelo[4]) für *Sr*-Sulfide angegeben.

Auch eine merkwürdige neue Thatsache entdeckt Draper: es findet sich auch im Ultraviolett eine Stelle, die ausgelöscht worden ist. Draper scheint geneigt, die Wirkung der langen Wellen für Wärmewirkung zu halten; aber das Auftreten der Auslöschung auch im Ultraviolett macht ihn zweifelhaft.

Mit Unrecht reclamirt Becquerel[5]) gegen Draper die Priorität dieser photographischen Beobachtungsart. Er verweist auf sein Buch: La Lumière T. II p. 165, und an dieser Stelle findet man einen Hinweis auf T. I. p. 400. Allein an diesen Stellen ist ein ganz anderer, wenn auch sehr interessanter Versuch beschrieben, den ich kurz besprechen will. Becquerel sagt, wenn z. B. die violetten Strahlen zur Phosphorescenz anregen, so muss ihre Energie geschwächt, zum Theil absorbirt werden; eine phosphorescirende Platte müsse

---

1) J. W. Draper, On the phosphorograph of a solar spectrum, and on the lines in its infra-red region. Proc. Amer. Acad. **16**. p. 223—234 (1880); Phil. Mag. (5) 11. p. 157—169 (1881).

2) E. Lommel, Sitzber. bayr. Acad. **18**. p. 397—403 (1888).

3) J. R. Mourelo, C. R. **128**. p. 557—559 (1899).

4) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (4) **55**. p. 112 (1859).

5) E. Becquerel, Sur les phosphorographies du spectre solaire. J. d. phys. (2) **1**. p. 139 bis 140 (1882).

also weniger violettes Licht reflectiren, als eine nicht phosphorescirende. Er entwirft daher ein Spectrum auf solchen Platten, stellt eine photographische Camera darauf ein und macht Aufnahmen. Er glaubt zu finden, dass der erregende Theil des Spectrums wirklich schwächer sei, wenn er von einer phosphorescirenden Schicht reflectirt wird, als von einer andern. Dass der Versuch sehr unrein ist und nichts beweist, brauche ich nicht zu sagen; es kommt das verschiedene Reflexions- und Diffusionsvermögen in Betracht, ferner das Phosphorescenzlicht, u. s. w. Jedenfalls ist von einer Fixirung der Phosphorescenzspectra nach der Draper'schen Methode nicht die Rede. Abney[1]) sagt bei Besprechung der Draper'schen Resultate, die Methode der Untersuchung des Ultraroth sei zuerst von Warnecke benutzt worden, aber dieser habe nichts darüber veröffentlicht.

534. Kurz darauf macht Abney[2]) die Bemerkung, das Phosphorescenzlicht der Balmain'schen Farbe bestehe aus den Theilen des Spectrums von B bis E und von F bis G; ultraviolettes Licht sei darin nicht vorhanden. Die Phosphorescenz werde erregt durch Strahlen von $F\frac{1}{2}G$ bis H_2, das Leuchten vernichtet durch ultrarothe Strahlen, die gerade die doppelte Wellenlänge der erregenden hätten. Diese Angaben werden durch neuere Untersuchungen nicht bestätigt.

Eine interessante, meines Wissens seitdem nicht weiter verfolgte Beobachtung macht Stokes[3]) an Calciumsulfid; die rothen Strahlen löschen nicht direct aus, wie wir schon durch Becquerel wissen, sondern fachen zuerst das Licht an; aber dies angefachte Licht hat eine andere spectrale Zusammensetzung, eine andere Farbe, als das vorher ausgesandte Licht. Es ist bei dem benutzten Phosphor grünlicher gegen das bläuliche Licht, hat also grössere Wellenlänge. Beim Anfachen durch Erwärmen dagegen bekommt man das gewöhnliche Licht. Auch damit ist bewiesen, dass die Wirkung der langen Wellen keine Wärmewirkung ist.

535. Lommel[4]) führt eine neue Beobachtungsweise ein: im Spectralapparat wird an Stelle des Fadenkreuzes eine dünne Glasplatte eingeschoben, deren untere Hälfte mit Balmain'scher Leuchtfarbe oder einer anderen phosphorescirenden Substanz in sehr dünner Schicht überzogen ist, so dass man in durchgehendem Licht beobachten kann. Die obere Hälfte des Gesichtsfeldes bleibt frei, und hier sieht man nur die reflectirte Ablesescala, da die untere

1) W. de W. Abney, On lines in the infra-red region of the solar spectrum. Phil. Mag. (5) 11. p. 300—301 (1881).

2) W. de W. Abney, On the violet phosphorescence in calcium sulphide. Phil. Mag. 13. p. 212—214 (1882).

3) G. G. Stokes, On the cause of the light border frequently noticed in photographs outside the outline of a dark body seen against the sky; with some introductory remarks on phosphorescence. Proc. Roy. Soc. 34. p. 63—68 (1882).

4) E. Lommel, Spectroscop mit phosphorescirendem Ocular, Beobachtungen über Phosphorescenz. Sitzber. Bayr. Acad. 13. p. 408—422 (1883).

Hälfte des Spaltes gedeckt ist. Die Schicht wird erst dem Tageslicht ausgesetzt, dann im Spectralapparat dem Spectrum, welches darauf abgeblendet wird. Man sieht nun dunkle Stellen, wo die auslöschende Wirkung eingetreten ist. Die Lage der dunklen Partieen ist nach einer Messung im Gitterspectrum: 942—861, nach kürzeren Wellen schärfer begrenzt; 804—715, nach beiden Seiten unscharf; dann folgt langsam wachsende Auslöschung, die dann wieder schwächer wird, etwa bis 460 reicht. Von da an ist das Spectrum hell bis über H. Die dunkeln Stellen entstammen nicht einer Eigenschaft des Sonnenlichts, sondern sind dem Phosphor eigenthümlich, andere Phosphore zeigen andere dunkle Theile. Lommel erklärt diese Streifen für Absorptionsstreifen des betreffenden Phosphors. Er macht ferner die Beobachtung von Stokes von neuem, dass das angefachte Licht grünlicher sei, als das gewöhnliche blaue des Phosphors, oder das durch Erwärmung hervorgerufene Licht. Es werden noch andere Phosphore untersucht; ich gehe darauf nicht ein, da ihre Zusammensetzung unbekannt ist.

In einer späteren Veröffentlichung theilt Lommel[1]) mit, dass auf seine Veranlassung Fomm die Versuche fortgesetzt habe. Dabei habe sich gezeigt, dass bei Balmain'scher Farbe auch im Ultraviolett ein schmales Gebiet der Auslöschung liegt, von H bis 375, Maximum bei 390. Dann folgt Lichterregung bis 345.

536. Auch Wiedemann und Schmidt[2]) machen Versuche über die Auslöschung, nur erregen sie nicht durch Licht, sondern durch Kathodenstrahlen oder Funken (Entladungsstrahlen); sie finden auch so Auslöschung durch lange Wellen, und zeigen[3]), dass es sich nicht um Wärmewirkung handelt. Auch sie erklären die Auslöschung durch Absorption: nach ihrer Meinung beruht die Phosphorescenz darauf, dass durch die Bestrahlung aus dem ursprünglichen Körper A ein anderer B entsteht, der sich in A zurückwandelt und dabei Licht aussendet. Diese Rückwandlung wird beschleunigt, wenn Energie zugeführt wird, was z. B. bei Erwärmung geschieht. Dasselbe kann aber auch bei Zuführung von Lichtenergie eintreten, wozu dieselbe absorbirt werden muss. Die auslöschenden Strahlen sind daher solche, welche vom Körper B absorbirt werden. Die Theorie übersieht, dass das bei Erwärmung ausgesandte Licht anders zusammengesetzt ist, als das durch lange Wellen angefachte.

Bei den Untersuchungen Le Bon's spielen die langen Wellen eine grosse Rolle. Ich will auf seine Arbeiten nicht näher eingehen; es sei nur erwähnt, dass er[4]) angiebt, bei der Zinkblende finde Auslöschung von F bis $\lambda = 2\,\mu$ statt, das Maximum der Wirkung liege bei 1.5 μ.

---

1) E. Lommel, Phosphoro-Photographie des ultrarothen Spectrums. Sitzber. bayr. Acad. **18**. p. 397—403 (1888).

2) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).

3) l. c. p. 224.

4) G. Le Bon, Revue scientif. (4) **11**. p. 161—167 (1899).

537. Dahms[1]) untersucht die Auslöschungserscheinungen auf vier verschiedenen phosphorescirenden Körpern: Balmain'sche Leuchtfarbe (*Ca*-Sulfid mit *Bi*), *Sr*-Sulfid mit *Cu*, Zinksulfid und Flussspath. Er benutzt die Methode von Draper, nach der Belichtung mit dem Spectrum die phosphorescirende Schicht mit einer photographischen Platte in Contact zu bringen, und auf dieser das Bild zu entwickeln. Er giebt an, dass man bei Substanzen, die photographisch gut wirksame Strahlen aussenden, das Spectralbild auch so erhalten könne, dass man ein Bild der Platte mit der photographischen Camera aufnehme.

Dahms findet bei Balmain'scher Farbe Auslöschung vom Ultraroth bis etwa 450; dabei bleibt aber ein schmaler Streif bei etwa 850 hell. Ausserdem wird ein Streif 394—370 ausgelöscht. Es zeigt sich indessen, dass letzterer nur vorhanden ist, wenn die Schicht sehr hell phosphorescirt in dem Augenblick, wo man das Spectrum darauf entwirft. Wartet man dagegen nach der Belichtung der Platte mit weissem Licht, bis sie nur noch schwach leuchtet, entwirft dann das Spectrum auf ihr, so erhält man nur Auslöschung von Ultraroth bis etwa 462 (mit dem hell bleibenden Streif bei 850), von da ın aber ein helles, also erregtes, Spectrum. Dadurch erklärt sich wohl der Jmstand, dass einem so vorzüglichen Beobachter, wie Becquerel, die nerkwürdige Thatsache der Auslöschung im Ultraviolett entgangen ist. Diese Thatsache besagt, dass dieselben Strahlen, λ 394—370 auslöschend oder erregend wirken können, je nachdem sie auf eine hell oder schwach phosphorescirende Schicht fallen. Es ist zu bedauern, dass Dahms diese Erscheinung, as interessanteste Resultat seiner Arbeit, nicht näher verfolgt hat. Es scheint ıir recht unwahrscheinlich, dass wirklich die Wellenlängen 394—370 dasselbe icht auslöschen und erregen können; ich vermuthe vielmehr, dass bei ɜr Erregung durch sie Licht anderer Farbe ausgesandt wird, als ; das Sulfid sonst emittirt. Wir würden uns dann den Vorgang so zu denken ıben, dass auch 394—370 auf das blaue Licht nur auslöschend wirkt, dass aber dann den dunkel gewordenen Phosphor zur Ausstrahlung anderen ichtes anregt. Nach der Bezeichnung von Lenard und Klatt wäre bei ›4—370 eine Erregungsvertheilung für ein bestimmtes Phosphorescenzband. n das zu entscheiden, hätte die spectrale Zusammensetzung des von diesem reifen ausgesandten Lichtes mit der des vom Phosphor gewöhnlich ausgendten Lichtes verglichen werden müssen.

Bei dem *Sr*-Sulfid beginnt die Auslöschung schon bei erheblich längeren ellen und reicht lückenlos bis ins Ultraviolett, etwa 380; dabei erkennt man, ss die kürzesten Wellen dieses Gebietes stärker ausgelöscht werden, als die ı mittlerer Länge. Lässt man das Spectrum längere Zeit auf die Platte :ken, so ändert sich das Bild; man erhält Auslöschung von Ultraroth bis), dann sehr starkes Licht bis 410, gar keine Wirkung bis 390, dann

1) A. Dahms, Beiträge zur Kenntniss von den Erscheinungen der Phosphorescenz. .de's Ann. 13. p. 425—463 (1904).

scharf einsetzend helles Licht. (Die Schärfe rührt vielleicht von der Cyanbande her, der Autor belichtet mit Kohlebogen.)

Bei Zinksulfid bemerkt der Verfasser, dass das Anfachen durch lange Wellen ganz fehle, während durch Wärme, wie bei den übrigen Phosphoren, ein Anfachen eintrete. — Man erhält bei Zinksulfid Auslöschung von etwa 1,5 μ bis 470, wobei indessen ein Streif im Ultraroth unausgelöscht bleibt; er ist nicht identisch mit dem Streif bei 850 des Calciumphosphors. Je länger man das Spectrum einwirken lässt, desto mehr verschwindet diese nicht ausgelöschte Stelle.

Endlich folgt Flussspath. Die Schicht von gepulvertem Flussspath wird dem Bogenlicht ausgesetzt, dann das Spectrum des Bogens darauf geworfen. Es zeigt sich, dass man nun ein ausgelöschtes Spectrum erhält, welches desto weiter nach Ultraroth und Ultraviolett reicht, je länger das Bogenspectrum einwirkt; die Auslöschung wird bis etwa 350 verfolgt. Die erste Erregung bei Belichtung durch den Bogen muss also durch kürzere Wellen erfolgt sein, als sie in dem durch Glasprisma und Linsen entworfenen Spectrum vorhanden sind. Dahms meint nun, es könnten auch beim Flussspath ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie bei den Sulfiden gefunden waren, dass Strahlen entweder auslöschen können, wenn der Phosphor stark erregt war, oder erregen, wenn er schwach erregt war. Er regt daher jetzt seine Fluoritschicht nur sehr schwach an, und findet in der That, dass dann Auslöschung nur vom Ultraroth bis etwa 460 stattfindet, von da an Erregung bis ans Ende des Spectrums. Lässt man das Spectrum auf vorher gar nicht erregten Flussspath fallen, so findet man Erregung von Ultraroth bis ins äusserste Ultraviolett. Die Erregung ist sehr schwach bis etwa 487, etwas kräftiger aber zwischen 600 und 570.

Bei dem vorher schwach erregten Flussspath zeigt sich noch ein dunkles Band (oder zwei?) so weit im Ultraroth, dass entsprechende Wellenlängen durch Glas nicht durchgelassen werden. Ihr Ursprung bleibt unaufgeklärt.

538. E. Becquerel[1]) hatte im Jahre 1869 beim Entwerfen eines langwelligen Spectrums auf leuchtendem Phosphor mitten im ausgelöschten Theile einen hellbleibenden Streif bemerkt, und sich die Frage vorgelegt, ob dies daran liege, dass in dem auffallenden Sonnenspectrum an dieser Stelle keine Strahlen vorhanden seien, oder ob es eine Eigenthümlichkeit des benutzten Phosphors sei, dass gerade diese Wellenlängen nicht auslöschen. Jedenfalls war ihm klar geworden, dass er eine Methode gefunden habe, die gestattete, Fraunhofer'sche Absorptionsbanden im Ultraroth zu finden. Erst 1873 unternimmt er[2]) eine Anwendung der Methode, die 1875[3]) zur Bestimmung einiger Wellenlängen führt. Man kann zwei Methoden benutzen: entweder man belichtet die phosphores-

1) E. Becquerel, C. R. **69**. p. 944—1004 (1869).

2) E. Becquerel, Sur la détermination des longueurs d'ondes des rayons de la partie infrarouge du spectre, au moyen des effets de phosphorescence. C. R. **77**. p. 302—304 (1873).

3) E. Becquerel, Sur l'observation de la partie infrarouge du spectre solaire, au moyen des effets de phosphorescence. C. R. **83**. p. 249—255 (1876); Arch. sc. phys. et nat. (4) **57**. p. 306—318 (1876).

cirende Schicht vorher, und entwirft, wenn sie leuchtet, auf ihr das Spectrum. Diese Methode hat den Nachtheil, dass die ganze Erscheinung schnell vergeht, ist aber bei allen Phosphoren anwendbar. Oder man belichtet gleichzeitig dauernd mit dem scharfen ultrarothen Spectrum und einem ganz unscharfen ultravioletten, dann erhält man die Erscheinung dauernd, wenn der Phosphor passend gewählt ist; er darf weder zu langsam abklingen, wie die Sulfide, noch zu schnell, wie Flussspath, Calciumcarbonat, Uranverbindungen, Platincyanüre[1]). Vorzüglich geeignet erweist sich Zinkblende. — Bei den Versuchen erkennt Becquerel, dass eins von den hellbleibenden Bändern durch die Natur des Phosphors bedingt ist, es erscheint auch bei Benutzung von Drummond'schem Kalklicht als Lichtquelle, die andern gehören der Sonne an. — Es wird ein Prisma aus Schwefelkohlenstoff und Glaslinsen benutzt, da Steinsalzpräparate zu unscharfe Spectra geben.

Um die Wellenlängen zu erhalten, reflectirt Becquerel das Licht vor Eintritt in den Spalt, entweder an einem Glimmerplättchen, oder an einer dünnen Luftschicht[2]). Dadurch erhält er zwei Strahlenbündel mit Gangunterschied, die im Spectrum Interferenzstreifen erzeugen, und gestatten, wenn man eine Wellenlänge (die D-Linien) kennt, alle übrigen zu bestimmen[3]).

539. Diese Versuche werden in ungleich vollkommenerer Weise von seinem Sohne H. Becquerel[4]) fortgeführt. Namentlich verwendet er ein Gitter, was viel genauere Bestimmungen der Wellenlängen gestattet. Es ist hier nicht der Ort, die Resultate zu besprechen; es sei nur erwähnt, dass H. Becquerel auch Absorptionsspectra im Ultraroth untersucht, so von Wasser und von seltenen Erden, dass er endlich auch Emissionsspectra von Metallen darzustellen im Stande ist. Er benutzt neben dem Zinksulfid auch Calciumsulfide. Die längste erreichte Wellenlänge ist 1,8 μ.

Bei einem Ca-Sulfid findet Becquerel[5]) Auslöschung von 970—927 und von 861—790. Er glaubt nach Untersuchung vieler Phosphore das Gesetz aussprechen zu können, dass diejenigen, welche für sehr kurze Wellenlängen empfindlich sind, es auch für sehr lange seien, derart, dass wenn man die Em-

---

1) E. Becquerel, C. R. **69**. p. 944—1004 (1869).

2) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (5) **10**. p. 5—13 (1877); J. de phys. **6**. p. 137 144 (1877).

3) Vergl. Bd. I. p. 741.

4) H. Becquerel, Phosphorographie de la région infra-rouge du spectre solaire longueur d'onde des principales raies. C. R. **96**. p. 121—124 (1883). — Études des radiation infra-rouges au moyen des phénomènes de phosphorescence. C. R. **96**. p. 1215—1218 (1883). Maxima et minima d'extinction de la phosphorescence sous l'influence des radiations infra-rouges. C. R. **96**. p. 1853—1856 (1883). — Spectres d'émission infra-rouges des vapeurs métalliques. C. R. **97**. p. 71—74 (1883). — Mémoire sur l'étude des radiations infra-rouges au moyen des phénomènes de phosphorescence. Ann. chim. et phys. (5) **30**. p. 5—68 (1883). Spectres d'émission infra-rouges des vapeurs métalliques. C. R. **99**. p. 374—376 (1884). — Détermination des longueurs d'onde des raies et bandes principales du spectre solaire infra-rouge. C. R. **99**. p. 417—420 (1884).

5) H. Becquerel, C. R. **96**. p. 1853—1856 (1883).

pfindlichkeitsgrenzen mit λ_v und λ_r bezeichnet, für alle Phosphore $\lambda_v \times \lambda_r =$ Const. ist.

Später hat auf Veranlassung von Lommel[1]) Fomm die Untersuchung des ultrarothen Sonnenspectrums unternommen, und es sind zuerst Phosphorophotographieen des prismatischen, dann des Gitter-Spectrums veröffentlicht worden. Sie reichen bis etwa zur Wellenlänge 0,95 μ. Neben den Photographieen von Abney und den neueren bolometrisch gewonnenen Spectren von Langley kommen sie natürlich nicht in Betracht; sie behalten aber doch ihr grösses Interesse, insofern sie eine automatisch erhaltene, von subjectiver Auffassung freie Abbildung darstellen[2]).

In neuester Zeit hat Lehmann[3]) die Methode für Emissionsspectra aufgenommen und ist zur Wellenlänge 1,7 μ gelangt.

C) Kathodophosphorescenz der seltenen Erden.

540. Eine hervorragende Rolle hat die Phosphorescenz bei der Geschichte der seltenen Erden gespielt; es ist eine umfangreiche Litteratur vorhanden, in welcher viele Einzelheiten so genau untersucht worden sind, dass es der Mühe lohnt, die Forschungen und Debatten in einem besonderen Abschnitt ausführlich zu erörtern.

Die Eröffnung dieses ganzen Gebietes danken wir Crookes. Bei seinen bekannten Untersuchungen über die Entladungen in verdünnten Gasen bemerkte er[4]), wie seine Vorgänger auf diesem Gebiet, dass das Glas leuchtet, wo es von den Kathodenstrahlen getroffen wird. Er bringt auch Edelsteine im Vacuum in den Gang der Kathodenstrahlen[5]), findet, dass manche phosphoresciren, z. B. Diamanten; Rubin sendet rothes Licht aus, welches im Spectroscop eine Linie bei 6895 zeigt, dieselbe, welche Becquerel bei Thonerde gefunden hatte, wenn sie im Sonnenlicht phosphorescirt.

Nun folgt die erste genauere Untersuchung[6]): Thonerde und Rubin werden genauer geprüft und geben dasselbe Spectrum mit der genannten Linie; aber eine aus Acetat hergestellte Thonerde gab nur schwache grüne Phosphorescenz, und unter vielen Rubinen zeigte einer das Gleiche. Auch Corund, Saphir, Spodumen

---

1) E. Lommel, Phosphoro-Photographie des ultrarothen Spectrums. Münch. Sitzber. **18**. p. 397—404 (1888).

2) E. Lommel, Phosphoro-Photographie des ultrarothen Gitterspectrums. Münch. Sitzber. **20**. p. 83—87 (1890). Die ausführlichere Dissertation von L. Fomm, München 1890, habe ich mir nicht verschaffen können.

3) H. Lehmann, Beiträge zur Kenntniss der ultrarothen Emissionsspectra der Elemente. Physik. Zs. **5**. p. 823 (1904).

4) W. Crookes, De la lumière verte et phosphorescente du choc moléculaire. C. R. **88**. p. 283—284 (1879).

5) W. Crookes, Contributions to molecular physics in high vacua. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 477—482; Phil. Trans. **170**, II. p. 641—662 (1879).

6) W. Crookes, On discontinuous phosphorescent spectra. Proc. Roy. Soc. **32**. p. 206 bis 213; Chem. News **43**. p. 237—239; Nat. **24**. p. 89—91; C. R. **92**. p. 1281—1283 (1881).

werden untersucht, zeigen theils die rothe Linie, theils nicht. — Dann folgen ndere Erden: Berylloxyd phosphorescirt blau, Thonerde überhaupt nicht, Zirconerde prachtvoll blaugrün, Lanthanerde braun, Didymoxyd schwach kontinuirlich mit dunklem Band in Gelbgrün, Yttererde dunkelgrün, Erbinerde elblich mit kontinuirlichem Spectrum und zwei dunklen Bändern bei 523 und 20. Es werden noch zahlreiche andere Oxyde untersucht, welche theils gar icht leuchten, teils ein continuirliches Spectrum zeigen. Calciumphosphat zeigt anchmal ausser dem continuirlichen Spectrum ein Band im Gelbgrün. Diamanten uchten gelblich-grün, gelb oder roth; im zweiten Fall zeigen sie Linien bei 37, 513 stark, 503 stark. — Endlich erwähnt Crookes, dass er Fractionen er seltenen Erden untersucht habe und dabei auf ein Spectrum gestossen sei, elches aus Bändern besteht: einem rothen, einem orangefarbigen, einem tronenfarbigen (stark), einem grünen, einem blauen, und zwei starken oletten. In anderen Fällen waren die gelbe und die citronfarbige Linie ppelt, oder andere Veränderungen vorhanden.

Crookes spricht hier die Meinung aus, dass man durch Phosphorescenz ue Erden finden könne. „The fact of giving a discontinous phosphorescent ectrum is in itself quite insufficient to establish the existence of a new body;“ er in Verbindung mit chemischer Untersuchung können die Methoden wichtig rden.

541. Die nächste Abhandlung von Crookes[1]) ist höchst interessant: schildert die Versuche, den Ursprung des oben erwähnten citronengelben ndes zu finden, dessen Wellenlänge etwa 571 ist. Crookes geht von der inung aus, dass es zu *Ca* gehöre; die weiteren Versuche weisen aber darauf , dass es sich um eine seltene Erde handele, welche kein Absorptionsspecm zeigt, und nach endlosen Mühen findet Crookes, dass reinste Yttererde en zahlreichen anderen Bändern dieses äusserst scharf und hell gebe. Sind Spuren Yttria vorhanden, so sieht man nur dies Band, wächst die Menge, treten grüne, endlich auch rothe und blaue Bänder hinzu. Das Spectrum d folgendermaassen beschrieben: Bänder bei 6667 und 6630 schwach, 6516 bis 5 stärker, 6229—6190 schwach, dann ein stärkeres Band bis 6170. Unscharfes d bis 5976, 5832—5750 schwach, das starke citronfarbige Band 5747—5727. n folgt ein viel schärferes citronfarbiges Band 5680—5661. Zwei characstische grüne Bänder: 5495—5488, stark und unscharf, und 5407—5392, ächer, aber schärfer; 5376—5370 schwach; 5178 schwach; 4933—4924, —?, 4449, 4323. — Gleichzeitig findet Crookes, dass dies Spectrum etwas nderlich ist, je nachdem es vom Sulfat, Oxalat oder Phosphat ausgeht, hnungen für diese drei Fälle sind gegeben. Bei Mischung mit *Ca* ist die nfarbige Linie noch zu sehen, wenn 1 *Y* auf 1000000 *Ca* kommt; sie aber bei Abnahme des *Y*-Gehaltes gleichzeitig schwächer und unschärfer.

1) W. Crookes, On radiant matter spectroscopy (Bakerian lecture). Proc. Roy. Soc. . 262—271 (1883); Chem. News 47. p. 261—264 (1883); Phil. Trans. 1883. III. p. 891 8; Ann. chim. et phys. (6) 3. p. 145—187 (1884).

542. Neben der citronfarbigen Linie hatte Crookes 1881 auch eine oder zwei orangefarbige erwähnt; ihre Verfolgung bildet den Inhalt der nächsten Arbeit [1]), die auf ebenso schwierige Weise zu dem Resultat führt, dass die Linien von Samarium herrühren. Allein die Verhältnisse liegen hier noch verwickelter: *Sa* allein giebt die Linien nicht, sondern es muss einem andern Körper beigemischt sein, z. B. Kalk. Damit sieht man ein rothes Band 6579—6455—6332, dann folgt das erste orange Band 6042—6070, das zweite 5978—5957 mit Helligkeit bis 5830; endlich ein grünes Band 5750—5530, auf welchem zwei hellere Streifen 5635—5822 und 5599 liegen.

Aber nicht nur mit Kalk tritt ein discontinuirliches Phosphorescenzspectrum auf, sondern auch mit vielen andern Körpern, wobei jedoch die Spectra verschieden sind. Crookes unterscheidet drei Typen: Gemische mit *Be, Mg, Zn, Cd, La, Bi, Sb* geben den ersten Typus: drei breite Bänder, deren Mitten bei 6364, 5967, 5610 liegen. Der zweite Typus entsteht durch *Ba, Sr, Th, Pb*: ein rothes Band 6406, ein orange Band 5944, zwei grüne bei 5650 und 5591. Der dritte Typus ist durch *Ca* und *Al* gegeben, nur ist in letzterem Fall das grüne Band gespalten.

Reines *Sa* — es handelt sich immer um ausgeglühte Sulfate —, leuchtet äusserst schwach, zeigt im Allgemeinen das Spectrum vom Typus 1. Daneben ist aber noch eine Linie sichtbar, die stärkste dieses Spectrums, bei 6088, welche äusserst scharf ist und weiterhin anomale Linie genannt wird.

Crookes mischt nun *Sa* mit *Y*, deren Sulfate gemeinsam geglüht werden, in allen möglichen Verhältnissen. Dabei ergiebt sich das unerwartete Resultat, dass bei Zusatz von wenig *Y* nur das Spectrum des *Sa* sichtbar ist, daneben die anomale Linie 6088, welche mit wachsendem *Y*-Gehalt heller wird, z. B. bei 80% *Sa* und 20% *Y* brillant leuchtet. Von etwa 43% *Sa* und 57% *Y* an ändert sich das Spectrum, indem nun die Bänder des *Y* auftreten und allmählich überwiegen, die anomale Linie aber mit unveränderter Intensität bestehen bleibt, bis 3% *Sa* auf 97% *Y* kommen; dann beginnt sie sehr schnell zu verblassen. Sehr interessant ist die Bemerkung, dass die anomale Linie nur auftritt, wenn die gemischten Erden in Sulfat verwandelt und geglüht werden, nicht aber, wenn sie einzeln geglüht und dann gemischt werden.

Fügt man zu *Sa* + *Y* noch *Ca*, so wird das *Sa*-Spectrum viel stärker, die anomale Linie aber verschwindet.

Die Empfindlichkeit der Phosphorescenzreactionen auf *Sa* ist sehr gross. Fügt man immer weniger *Sa* zu Kalk, so verschwinden die Bänder allmählich, zuletzt bleiben, bei 1 *Sa* auf 500000 *Ca*, nur die beiden orangefarbenen Bänder; dann verschwinden auch diese, es bleibt bis zu 1 *Sa* auf 2500000 *Ca* ein continuirliches Spectrum, welches aber von 5898 bis 5827 eine dunkle Unterbrechung zeigt.

---

1) W. Crookes, On radiant matter spectroscopy. Part. II. Samarium. Proc. Roy. Soc. **38**. p. 414—422 (1885); C. R. **100**. p. 1380—1382, 1495—1497 (1885); Chem. News **51**. p. 301 bis 303 (1885); Phil. Trans. 1885. p. 691—723.

543. Im Jahre 1885 veröffentlicht Lecoq[1]) ein im Jahre vorher nieder-
elegtes Schreiben mit folgendem Inhalt: Bei der spectralen Untersuchung von
ılzlösungen mit Funken muss bekanntlich die Lösung den negativen Pol
lden. Bei Untersuchung von seltenen Erden, Chlorüren aus der Familie von
i und *Y*, bemerkte er, dass wenn man die Funkenrichtung umkehrt, die
üssigkeit also zum positiven Pol macht, sich über der Flüssigkeit eine grün-
h leuchtende Schicht bildet, welche ein besonderes Spectrum zeigt (spectre
renversement). Man sieht unscharfe Banden bei etwa 6205 sehr schwach,
575 stärker, 573 von variabler Helligkeit, 5432 recht stark, 487 mässig
ırk, 4765 schwach. Von diesen Banden verhält sich 573 anders bei Inten-
ätsänderungen, als 543 und die übrigen. Lecoq nimmt daher an, 573 und
3 gehören zu verschiedenen Elementen, die er Z_α und Z_β nennt. Sein Spec-
m sei äusserst ähnlich dem von Crookes für *Y* beschriebenen; es werde
r desto schwächer, je mehr *Y* seine Lösung enthalte, dagegen stärker mit
chsendem Gehalt an *Er*, und er meint, dass es eher zu *Tb* gehöre. Er theilt
h mit, dass Demarçay ihn auf die Existenz eines Umkehrungsspectrums
h bei *Sa* aufmerksam gemacht habe.

In weiteren Abhandlungen findet Lecoq[2]), dass dasselbe Spectrum auch
e Umkehrung sichtbar sei, wenn auch viel schwächer, dass es gut nur auf-
e, wenn die Lösung stark sauer ist. Er tauscht nun seine Präparate mit
hen von Crookes, der andererseits die von Lecoq untersucht. Das merk-
dige Resultat ist, dass nach der Umkehrungsmethode beide Präparate das
ctrum desto heller geben, je weniger *Y* vorhanden ist, nach der Crookes'-
n Methode (geglühte Sulfate unter Kathodenstrahlen) aber die Spectra
o heller werden, je mehr *Y*, je weniger *Er* vorhanden ist. Er giebt die
parate E. Becquerel, der die Phosphorescenz durch die Belichtung mit
ıe untersucht, dabei verhalten sie sich, wie unter Kathodenstrahlen.[3])

Dann theilt Lecoq[4]) mit, dass er seit einigen Jahren oft ein Spectrum
seltenen Erden beobachtet habe, dessen Ursprung er nicht kenne. Die
tionen geben es am stärksten, welche (nach der neuen Methode) Z_α am
ten zeigen. Um aber Irrthümer zu vermeiden, nennt er die zugehörige
kannte Substanz zunächst Z_γ. Das Spectrum zeigt:

5835, eine unscharfe deutliche Linie auf schwachem Band mit noch
rn Maximis; 5750, unscharf, breit, deutlich; 5700, sehr unscharf, breit,
ächer als die vorige. Dann folgt ein breites Band mit mehreren Maximis

1) Lecoq de Boisbaudran, Sur un nouveau genre de spectres métalliques. C. R.
. 1437—1440 (1885); Chem. News **42**. p. 4—5 (1885).

2) Lecoq de Boisbaudran, Sur la fluorescence des terres rares. C. R. **101**. p. 552
, 588—592 (1885); Chem. News **52**. p. 290—291, 299—300 (1885).

3) Siehe dazu auch E. Becquerel, Étude spectrale des corps rendus phosphorescents
ction de la lumière ou par les décharges électriques. C. R. **101**. p. 205—210 (1885).

4) Lecoq de Boisbaudran, Sur un spectre électrique particulier aux terres rares
upe terbique. C. R. **102**. p. 153—156 (1886); Chem. News **53**. p. 63 (1886).

dessen Mitte 5269 ist; es wird nach kürzeren Wellen hin stärker, und endet mit der hellsten Linie bei 5259.

Es sei erwähnt, dass kurz darauf Lecoq noch einen neuen Namen $Z\delta$ einführt: Bei der Fractionirung von Tb bemerkt er eine Absorptionslinie 4879, die er keinem bekannten Element zuordnen kann; das hypothetische Element wird daher $Z\delta$ genannt. Diese Thatsache machte er allerdings erst 1895 bekannt.[1]

544. Inzwischen hatte Crookes[2] Erbium möglichst rein dargestellt, und gefunden, dass das geglühte Sulfat ein Phosphorenzspectrum giebt, desto heller, je reiner die Erde ist. Es soll sich also in dieser Beziehung verhalten wie Y, nicht wie Sa, welches ein Lösungsmittel bedarf. Das Spectrum zeigt vier Bänder bei 5564, 5450, 5318, 5197. Kurz darauf veröffentlichte er[3] das Phosphorescenzspectrum einer Fraction, welche alle Eigenschaften des von Marignac Y_α genannten hypothetischen Elementes zeigt. Die Bänder haben die Wellenlängen: 6446, 6415, 6189, 6094, 5970, 5676, 5613, 5495, 5406. Marignac zweifelte, ob Y_α nicht identisch mit Mosandrum von Smith sei; allein eine Probe letzterer Erde zeigte Crookes durch ihr Phosphorescenzspectrum, dass sie ein Gemisch sei, jedenfalls Y enthalte.

Auch Lecoq[4] untersucht Mosandrum, findet, es gebe das Funkenspectrum von Y_α und das Phosphorescenzspectrum Z_α und namentlich Z_β; Mosandrum sei daher ein Gemisch von Y_α und Tb. — Dann[5] betont er von neuem, dass Z_α und Z_β, oder vielmehr die zugehörigen Phosphorescenzlinien, zu verschiedenen Elementen gehören, da sich durch chemische Zusätze die einen oder anderen schwächen oder unterdrücken lassen. Zu Z_α rechnet er jetzt 573 und 4765, zu Z_β: 6205, 58575, 5432, 487. Er macht noch die eigenthümliche Beobachtung, dass wenn man die Funken nach der Mitte der Flüssigkeit überschlagen lässt, Z_α schwach oder unsichtbar sein kann, während sie in Funken nach dem Rande, dem Meniscus, sehr deutlich ist. Dies wird erklärt durch die Annahme, das Licht von Z_α komme aus geringer Tiefe der Flüssigkeit. Ferner theilt Lecoq[6] mit, dass Marignac nun für Y_α den Namen Gadolinium eingeführt habe. In zwei weiteren Abhandlungen findet Lecoq[7] auf Grund von Absorptionserscheinungen, dass Holmium noch zu-

---

1) Lecoq de Boisbaudran, Sur un élément probablement nouveau existant dans les terbines. C. R. **121**. p. 709 (1895).

2) W. Crookes, On radiant matter spectroscopy: Note on the spectra of erbia. Proc. Roy. Soc. **40**. p. 77—79 (1886); Chem. News **53**. p. 75—76 (1886); C. R. **102**. p. 506—507 (1886).

3) W. Crookes, On radiant matter spectroscopy: Note on the earth $Y\alpha$. Proc. Roy. Soc. **40**. p. 236—237 (1886); Chem. News **53**. p. 133 (1886); C. R. **102**. p. 646—647 (1886).

4) Lecoq de Boisbaudran, Sur la mosandrine de Lawrence Smith. C. R. **102**. p. 647—648 (1886).

5) Lecoq de Boisbaudran, Les fluorescences $Z\alpha$ et $Z\beta$ appartiennent-elles à des terres différentes? C. R. **102**. p. 899—902 (1886); Chem. News **53**. p. 217—218 (1886).

6) Lecoq de Boisbaudran, Le $Y\alpha$ de M. de Marignac est définitivement nommé gadolinium. C. R. **102**. p. 902 (1886).

7) Lecoq de Boisbaudran, L'holmine (ou terre X de M. Soret) contient au moins deux radicaux métalliques. C. R. **102**. p. 1003—1004 (1886); Chem. News **53** p. 265 (1886). — Sur le dysprosium. C. R. **102**. p. 1005—1006 (1886); Chem. News **53**. p. 265—266 (1886).

ımmengesetzt sei, und nennt den einen Theil, welcher durch die Absorptionsänder 753 und 4515 characterisirt ist, Dysprosium.

545. Inzwischen hat Crookes[1]) die Untersuchung der Phosphorescenz-)ectra fortgesetzt und zunächst gefunden, dass die „anomale Linie" 609 weder ı *Y* noch *Sa*, noch einem Gemisch beider gehören kann. Sie tritt nur in roducten aus Samarskit auf, nicht in solchen aus Gadolinit; sie muss also zu nem neuen Element gehören. Ebenso hat die weitere Untersuchung von ' und von Y_α oder *Gd* gezeigt, dass die einzelnen Phosphorescenzbänder sich ınz verschieden verhalten, und Crookes meint daher, es liegen überall)ch Gemische vor, jedes Band gehöre zu einem besonderen Element, welche ın provisorisch benannt werden:

Absorptionsband	443	gehört zu	D_α
„	475	„ „	S_β
Phosphorescenzband	456	„ „	S_γ vielleicht *Yb*
	482	„ „	G_α
(Doppellinie)	545	„ „	G_β = Gadolinium oder Z_β
	564	„ „	G_γ
	574	„ „	G_δ vielleicht Z_α
	597	„ „	G_ε
	609	„ „	S_δ
	619	„ „	G_ζ
	647	„ „	G_η

Crookes bestreitet, dass Z_α und Z_β etwas mit seinen Phosphorescenzıden zu thun habe.[2])

546. Lecoq[3]) meint, Crookes müsse jetzt selbst zugeben, dass das ;e von ihm beschriebene Phosphorescenzspectrum nicht zu *Y* gehöre. Er nun ein Präparat von *Tb* hergestellt, welches Z_α kaum, Z_β stark zeigt. e kleine Menge davon mit reinster Yttererde (welche allein keine Phosphoенz zeigt) giebt die grüne Doppellinie, die Crookes im *Y*-Spectrum gehnet hat. Eine andere Erde, hauptsächlich aus *Er* und *Ho* bestehend, t bei Umkehrung Z_α stark, Z_β schwach; mit *Y* gemischt gab sie nach der hode von Crookes die citronengelbe Bande stark. — In der nächsten andlung[4]) bringt Lecoq die Beweise für diese Angaben. Die beiden ıen Bänder 549 und 541 gehören nicht zu *Gd*, denn *Gd* mit Kalk erzeugt :m Vacuum sehr schwach, *Tb* mit Kalk sehr stark; ebenso verhalten sich hungen von *Gd* und *Tb* mit *Y*. Diese beiden Bänder gehören also zu

1) W. Crookes, On some new elements in gadolinite and samarskite, detected spectro-:ally. Proc. Roy. Soc. **40**. p. 502—509 (1886); Chem. News **54**. p. 13—15 (1886); C. R. p. 1464—1466 (1886).

2) Vergl. W. Crookes, Chem. News **54**. p. 39—40 (1886).

3) Lecoq de Boisbaudran, Sur la fluorescence anciennement attribuée à l'yttria. **102**. p. 1536—1539 (1886); Chem. News **54**. p. 15—16 (1886).

4) Lecoq de Boisbaudran, Identité de l'orgine de la fluorescence Z_β par renaent et des bandes obtenues dans le vide par M. Crookes. C. R. **103**. p. 113—117 (1886).

Tb, der Substanz, die in Umkehrung sein Band Z_β am stärksten giebt. Auch das Band 619, welches Crookes früher im *Y* gefunden, nun einem neuen Element G_ζ zuschreibt, gehört zu demselben Element, welches in Umkehrung Z_β giebt. Er hatte dies Band in Umkehrung gemessen zu 6204, jetzt erhält er im Vacuum mit Kalk 6209, im Vacuum mit *Y* 6186, während Crookes 6189 fand. Da die Bänder breit und unscharf sind, mit verschiedenen Methoden, resp. in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten sind, hält er die Unterschiede in den Wellenlängen für bedeutungslos.

In einer weiteren Arbeit[1]), die hier nur kurz zu berühren ist, zeigt Lecoq, dass das Sulfat und Oxyd von *Mn* im Vacuum keine nennenswerthe Phosphorescenz zeigt, wohl aber, wenn es in sehr kleinen Mengen zu andern Körpern beigefügt wird, welche allein auch keine lebhafte Phosphorescenz zeigen, wie Sulfat und Carbonat von *Ca, Mg, Zn, Cd, Sr, Be, Pb* u. s. w. Es entsteht immer ein starkes Band von Roth bis Blau, dessen Maximum an verschiedenen Stellen liegt, z. B. mit *Ca* bei 540, mit *Mg* bei 620, mit *Zn* bei 628 u. s. w. Dann zeigt Lecoq[2]), dass er durch Fractionirung mit Ammoniak Yttererde so weit reinigen kann, dass die Bänder Z_α und Z_β fast verschwinden, nur nach *Sa* sichtbar ist; durch Behandlung mit Oxalsäure kann auch dies beseitigt werden, und nun zeigt das Sulfat im Vacuum nur noch ganz schwache rosenrothe Phosphorescenz, die von Spuren von *Bi* herrührt. Diese Wirkung des *Bi* wird in einer folgenden Abhandlung[3]) genauer besprochen.

Damit lässt Lecoq zunächst eine Unterbrechung in der Untersuchung der seltenen Erden eintreten und wendet sich zur allgemeinen Erforschung der Bedingungen der Phosphorescenz im Vacuum. Eine grosse Anzahl der Arbeiten dreht sich um die Frage, ob reine Thonerde phosphorescire, namentlich ein rothes Band gebe, oder ob dies nur auf Verunreinigung durch *Cr* beruhe. An der Discussion betheiligen sich *E.* Becquerel und Crookes; aber diese Arbeiten sind an anderer Stelle erwähnt.

547. Crookes[4]) hat in der Zwischenzeit seine bekannte Rede vor der British Association gehalten, in welcher er die Hypothese ausführt, dass unsere Elemente sich allmählich aus einem Urstoff entwickelt haben, dass in Folge davon die Moleceln eines Elementes nicht alle gleich zu sein brauchen. Wenn z. B. ein Stoff das Moleculargewicht 40 hat, so ist das nur ein Mittelwerth; die meisten Moleceln haben dies Gewicht, wenige 39 oder 41, noch weniger 38 oder 42 u. s. w. In Anwendung auf die seltenen Erden und die

---

1) Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence des composés du manganèse, soumis à l'effluve électrique dans le vide. C. R. **103**. p. 468—471 (1886).

2) Lecoq de Boisbaudran, Purification de l'yttria. C. R. **103**. p. 627—629 (1886).

3) Lecoq de Boisbaudran, Fluorescence des composés du bismuth soumis à l'effluve électrique dans le vide. C. R. **103**. p. 629—631 (1886).

4) W. Crookes, Opening address to the chemical section of the Brit. Assoc. 1886. Chem. News **54**. p. 115—126 (1886).

'hosphorecsenzspectra wird daraus geschlossen, dass die Fractionirungs- ıethoden derartige Subelemente trennen können, welche die variable Intentät der einzelnen Phosphorescenzbanden bedingen. Dieselbe Idee findet sich ı einem zweiten Vortrage 1) vor derselben Versammlung. In der ersten eser Abhandlungen findet sich eine Zeichnung, nach welcher das Phosphoscenzspectrum von $Y\alpha$ oder Gd fast identisch ist mit dem Spectrum einer ischung von 61 % Y und 39% Sa; bei letzterem ist nur auch noch $G\delta$ vorınden. In der zweiten bespricht Crookes noch, dass in Yttererden aus rschiedenen Mineralien die einzelnen Componenten oder Subelemente in verhiedener Menge vorhanden seien. So sei in Gadolinit G_β und $G\delta$ reichlich, ; sparsam, $S\delta$ fehle ganz; in Xenotim sei $G\delta$ am reichlichsten vorhanden, dann ı, $G\zeta$ fehle fast, $S\delta$ ganz u. s. w. Dieselben Anschauungen findet man dann ı neuem vorgetragen in einer Rede vor der Royal Institution.[2]

Ferner untersucht auch Crookes[3]) die Phosphorescenz von Thonerde ı neuem. Auch er findet, dass die rothe Linie unter Umständen fehlen ın, aber entgegen Lecoq soll das nicht von einem Fehlen von Cr herıren, sondern vielleicht von einer Veränderung des Molecels.

548. Dann führt Crookes[4]) eine neue Methode der Beobachtung ein, welcher ein Phosphoroscop benutzt wird. Eine Scheibe besitzt am fang zwölf Löcher, welche etwa so gross sind, wie das Vacuumgefäss, ches hinter der Scheibe aufgestellt ist, so dass es bei Rotiren der Scheibe l sichtbar, bald verdeckt ist. Die Achse der Scheibe trägt einen Commur, durch welchen der Primärstrom des Inductoriums geschlossen und unterhen wird, dessen Secundärstrom die Phosphorescenz erregt. Der Commur ist verstellbar, und man kann ihn nach Belieben so einstellen, dass sich Öffnungen vor dem Vacuumgefäss befinden, wenn der Strom gerade unterhen worden ist. Je nach der Umlaufsgeschwindigkeit der Scheibe, — he messbar ist, — kann man so das Phosphorescenzlicht beobachten, hes zu verschiedenen Zeiten vorhanden ist. So findet sich, dass die verdenen Linien verschieden lange nachleuchten, z. B. nach 0.0035 Secunden hwinden G_β und G_α, nach 0.0032 $G\delta$, nach 0.00175 $G\zeta$ u. s. w. In r Weise untersucht Crookes Y und Gemische mit Ca, Ba, Sr, ferner erde und viele andere Substanzen, Sa, welches nur verschiedene Linien G zeigt, Scandium, welches kaum phosphorescirt, Thulium, Erbium, Ytter- , das zwei blaue Bänder giebt, bei 4574 (früher schon S_γ genannt) und Y in vielen Mischungen, u. s. w. — Am Schluss der Arbeit werden die ıctere der verschiedenen Componenten G zusammengestellt:

---

1) W. Crookes, On the fractionation of yttria. Chem. News **54**. p. 155—158 (1886).
2) W. Crookes, Genesis of the elements. Chem. News **55**. p. 83—88, 95—99 (1887).
3) W. Crookes, On the crimson line of phosphorescent alumina. Proc. Roy. Soc. **42**. -31 (1887); Chem. News **55**. p. 25—27 (1887).
4) W. Crookes, On radiant matter spectroscopy: Examination of the residual glow. oy. Soc. **42**. p. 111—131 (1887); Chem. News **55**. p. 107—110, 119—121, 131—132 (1887).

G_α, blaue Bande 482, ist in einzelnen Sorten Y sehr stark, in anderen schwach, fehlt ganz in $Y\alpha$ von Marignac. Mit wenig Kalk ist die Dauer des Leuchtens am grössten bei G_β, dann G_α, dann G_δ, mit viel Kalk folgen sich G_δ, G_α, G_β; mit wenig *Sr*: G_β, G_α, G_η, mit viel: G_α, G_η, G_β, mit wenig *Ba*: G_β, G_α, G_η, mit viel: G_β, G_η, G_α.

G_β, Doppellinie bei 545; concentrirt sich am basischen Ende der Fractionen; ist hervorragend in $Y\alpha$, gehört nicht zu *Sa*, leuchtet lange nach, wird durch Kalkzusatz geschwächt.

G_γ, grüne Linie 564, gehört wohl zu *Sa*.

G_δ, citronfarbige Linie 574, am schwächsten basisch in der Y-Gruppe; leicht von den übrigen zu trennen, ausser von $G\alpha$, fehlt allein in $Y\alpha$.

G_ε, scharfe gelbe Linie 597, stark basisch, kommt im Spectrum von *La* allein vor.

G_ζ, rothe Linie 619, fehlt ganz im Xenotim.

G_η, rothe Linie 647, am stärksten basisch, reichlich in Samarskit, wenig in Hielmit, Euxenit, Cerit. Besonders verstärkt durch *Sr*.

S_δ, orangefarbene Linie 609, die „anomale Linie"; ist am reichlichsten in Samarskit, fehlt in Gadolinit, Xenotim u. s. w.; wird durch *Ca* unterdrückt.

Da alle diese verschiedenen Körper das gleiche Funkenspectrum geben, das des Y, so meint Crookes, es seien zur Erklärung zwei Wege offen: entweder man nehme mit ihm an, dass es sich immer um Y, aber in verschiedenen molecularen Zuständen handle, oder man müsse annehmen, es seien lauter verschiedene chemische Elemente; dann müsse $G\delta$ neben der citronfarbigen Phosphorescenzlinie das Funkenspectrum von Y erzeugen, die übrigen Elemente aber nur Phosphorescenzlinien, und nur durch Veruneinigung mit Spuren von $G\delta$ auch dessen Funkenspectrum.[1])

549. Ich muss nun wieder zu Lecoq zurückkehren. In einer Reihe von Mittheilungen[2]) an die Pariser Academie bespricht er Fälle, in denen bei Phosphorescenz im Vacuum nahezu scharfe Linien auftreten, während gewöhnlich sehr breite Bänder sichtbar sind. Die erste Abhandlung enthält: Thonerde (die ganz frei von *Cr* ist, und daher keine Phosphorescenz zeigt), mit 2 % Samarerde in Sulfat verwandelt und kurze Zeit auf die Temperatur zwischen Schmelzpunkt des Silbers und Kupfers erhitzt, liefert drei unscharfe Bänder, deren Lage wenig von der abweicht, die man im Umkehrungsspectrum des *Sa* sieht. Das rothe Band ist unmessbar, die andern sind 5997 und 5636. (Das Umkehrungsspectrum zeigt etwa: 6434, 6028 und 5957, 561.) Wenn man aber sehr stark calcinirt, so treten zahlreiche scharfe Linien auf, nämlich:

1) Vergleiche dazu eine Kritik von Marignac, Arch. sc. phys. et nat. (3) **17**. p. 373 bis 389 (1887), der als dritte Erklärung annimmt, alle Körper seien Y und geben daher dessen Funkenspectrum, enthalten daneben verschiedene Verunreinigungen, von denen die Phosphorescenz herrührt. Die Antwort von Crookes siehe: Chem. News **56**. p. 39—40 (1887).

2) Lecoq de Boisbaudran, Nouvelles fluorescences à raies spectrales bien définies. C. R. **105**. p. 258—261, 361—304, 343—348, 784—788 (1887).

674.6 unscharf, sehr schwach	622.4 ziemlich schwach	585.5 schwach
661.4 schwach	619.3 stärker	581.6 „
650.5 „	610.3 schwächer	572.5 stärker
637.9 „	599.6 ziemlich schwach	563.5 schwach
625.3 gut sichtbar	590.1 schwach	554.8 sehr schwach

Wenn man während des Versuches die Erden erwärmt, so wird die 'hosphorescenz viel schwächer.

Die zweite Abhandlung bespricht ebenso Thonerde mit Z_α, oder genauer esagt, mit der Erdfraction, welche Z_α am stärksten zeigt, aber auch Z_β entält. Nach schwacher Calcination des Gemisches mit 2 % der seltenen Erde eht man hauptsächlich die Banden, welche das Umkehrungsspectrum von Z_β igt, nur Spuren der Umkehrungsbanden von Z_α. Wenn man aber sehr stark hitzt, tritt ein reiches Linienspectrum auf. Lässt man die Linien fort, welche i Thonerde mit Z_β viel stärker sind, so bleiben folgende für Z_α: (ich gebe ır die Wellenlängen an ohne Intensitäten und die nähere Beschreibung)

593.8	497.2	471.6
587.8	494.8	
585.5	492.6	
582.1	490.3	
579.7	487.0	
576.3	483.9	
573.3	481.7	
	479.3	
	477.0	

breiten Bänder des Umkehrungsspectrums von Z_α liegen bei 573.0 und .5. Lecoq meint daher, diese Bänder seien bei hoher Erhitzung in obige ıien aufgelöst und nach Roth verschoben. Bei Erhitzung der Erden während Versuchs werden diese Linien sehr geschwächt, während die zu Z_β gehneten unverändert bleiben.

Die dritte Abhandlung bespricht Z_β. Wird Thonerde mit 2 % Z_β in fat verwandelt und mässig geglüht, so sieht man im Vacuum die vier ıder, welche Z_β auch bei Umkehrung giebt, nur schwach verschoben, näm-: 622.6, 585.6, 555.7—537.6, 509.6—479.5.

Wird aber stark erhitzt, so treten die oben erwähnten Linien von Z_α solche von Z_β auf, wobei erstere etwas stärker sind, wenn das Rohr kalt aber viel schwächer werden, wenn man das Rohr erhitzt. Die zu Z_β geneten Linien sind folgende:

627.1	556.2	499.9	443.4	422.6
620.2	551.4	462.4	441.1	418.8
596.7	545.4	460.6	439.1	414.8
590.4	543.4	448.5	436.9	
585.5	502.2	446.4	432.1	

Auch hier meint Lecoq, die Linien entsprächen den Umkehrungsbanden Z_β, welche nur aufgelöst und nach Roth verschoben seien. Das scheint

mir sehr zweifelhaft. Uebrigens ist er selbst nicht sicher, ob alle diese Linien zu Z_β gehören, und bezeichnet einzelne mit den Nummern I bis VI, welche vielleicht zu anderen Erden gehören; er nennt ferner noch andere Linien unter den Nummern VII bis VIII, welche er bei Gelegenheit dieser Untersuchungen beobachtet hat, und deren Ursprung unbekannt ist. Er theilt endlich noch mit, dass er von Thonerde mit *Yb* vier Banden erhalten habe, deren drei erste 464.9, 459.3 und 453.6 sind, meint aber, sie gehörten zu Thulium.

In der letzten dieser Abhandlungen wird als Lösungsmittel für die seltenen Erden nicht Thonerde, sondern Galliumoxyd genommen. Diese, mit 2 % *Sa* schwach calcinirt, giebt drei Bänder, deren beide letzten bei 599.3 und 564.4 liegen, — wie bei Verwendung von Thonerde. Glüht man stark, so treten schwache Bänder und scharfe Linien auf, deren wichtigste sind: 623.2, 616.2, 607.0, 567.7.

$Ga + Z_\alpha$ stark geglüht, liefert Linien, die hauptsächlich zwei Gruppen bilden, die wieder den aufgelösten Umkehrungsbanden entsprechen sollen, und dann nach Roth verschoben wären. Die Hauptlinien sind:

596.3	501.5
594.2	497.0—488.7
590.2	485.0
586.0	481.7
582.2	476.5
580.5	
578.8	

$Ga + Z_\beta$ stark geglüht giebt im Wesentlichen nur das Spectrum der Verunreinigung Z_α.

Thonerde mit Praseodym schwach erhitzt gibt nichts, stark erhitzt dagegen folgende Linien: 645.7, 623.7, 616.2, 603.5, 521.2.

Sie werden stärker, wenn man das Rohr von aussen erwärmt, oder den Strom längere Zeit durchgehen lässt, wodurch ja das Rohr ebenfalls erhitzt wird.

550. Inzwischen sind weitere Veröffentlichungen von Crookes erfolgt. Er versucht den Widerspruch gegen Lecoq in Betreff der rothen (crimson) Linie aufzuklären, welche Thonerde zeigt, $\lambda = 6940$; Lecoq schreibt sie Spuren von *Cr* zu. Crookes[1]) sucht Alaun auf jede Weise chemisch von *Cr* zu befreien; schliesslich sucht er durch fractionirte Krystallisation von Ammoniak-Alaun den Alaun zu zerlegen. Das Phosphorescenz-Spectrum besteht zunächst aus einigen Linien neben der rothen Doppellinie, und aus einem breiten scharfen Band von Roth bis Grün. Bei weiterer Fractionirung wird dies Band ersetzt durch eine grössere Anzahl scharfer Linien, und die rothe Linie (in Wahrheit ein enges Linienpaar) wird schwächer, ist sogar einmal ganz

1) W. Crookes, On a sharp line spectrum of phosphorescent alumina. Chem. News **56**. p. 59—62, 72—74 (1887).

verschwunden. Aber Crookes bestreitet, dass der Grund dafür die Entfernung von Cr sei, denn solches sei von Anfang an nicht vorhanden gewesen. — Nun erscheint die erste der eben besprochenen Abhandlungen von Lecoq; Crookes wiederholt die Versuche mit Thonerde und Samarium, bestätigt die Beobachtungen, deutet sie aber ganz anders: wenn das Gemisch von *Al*- und *Sa*-Sulfat schwach erhitzt wird, so bleiben die Sulfate bestehen; da *Al*-Sulfat kein Phosphorescenzspectrum giebt, wohl aber *Sa*-Sulfat, so erhält man vom Gemisch das *Sa*-Spectrum. Wenn man aber sehr stark erhitzt, so zerfallen die Sulfate, man erhält ein Gemisch der Oxyde; von diesen giebt *Sa* kein Phosphorescenzspectrum, wohl aber *Al* das neue Spectrum, welches Crookes eben gefunden hatte. Das Spectrum also, welches Lecoq als *Sa* beschrieben hat, und welches er für die aufgelösten und nach Roth verschobenen *Sa*-Bänder hält, ist nichts anderes, als ein *Al*-Spectrum. Dies wird bestätigt durch die im zweiten Theil der Arbeit gegebenen Messungen, die ich anführe:

Al	*Al* + *Sa*	*Al*	*Al* + *Sa*
6940	—	5838	5838
—	6795	5810	5810
6773	—	5782	5781
—	6757	5754	—
6617	6617	5729	5729
6575	6575	—	5689
6514	6514	5639	5639
6395	6395	5554	5554
6248	6248	—	5519
6214	6214	5462	5462
6197	6197	5430	5430
6111	6111	—	5418
6095	6095	—	5365
—	6015	5350	—
—	5985	—	5335
5924	5924	5170	5170
5909	5909	4922	4922

Man wird die Identität beider Spectra zugeben müssen, und Crookes sichert, dass in seinem reinen *Al* kein *Sa* vorhanden war. Danach müsste ihm beistimmen, dass Lecoq sich geirrt hat, dass er ein *Al*-Spectrum ein *Sa*-Spectrum gehalten hat.

Gleichzeitig wendet Crookes[1]) hohe Erhitzung auf andere Erden an. ...rend früher schwach erhitze Yttererde keine Phosphorescenz gezeigt hatte, t nun sehr hoch erhitzte ein brillantes Spectrum von scharfen Linien, Lanerde ebenso ein Spectrum von Linien und Bändern. Beide Spectra sind ;weiten Theil der Arbeit abgebildet, und es werden die Messungen anben, welche ich hier übergehe. Erwähnt sei nur, dass an Stelle des onfarbigen Bandes" von Yttriumsulfat hier eine äusserst helle und scharfe

1) W. Crookes, On sharp line spectra of phosphorescent yttria and lanthana. Chem. 56. p. 62, 81—82 (1887).

Doppellinie, $\lambda = 5731{,}5728$, erscheint. In gleicher Weise behandelt zeigten die Oxyde von *Sa*, *Yb*, *Er* nichts Auffallendes.

551. Das nächste Jahr, 1888, fördert die hier besprochenen Fragen nur wenig. Lecoq behandelt nur die Phosphorescenz von *Ca* mit verschiedenen Metallzusätzen, Crookes[1]) bespricht von neuem seine Vorstellung über die Existenz wenig verschiedener Moleceln, der sogen. Meta-Elemente.

Als vorläufigen Abschluss seiner Phosphorescenzarbeiten giebt dann Crookes[2]) im nächsten Jahre noch mal eine Uebersicht aller von ihm gefundenen Resultate, zahlreiche Abbildungen der Spectra,[3]) eine Darstellung der Discussion mit Lecoq. — Darauf antwortet Lecoq[4]) in einer scharf geschriebenen Abhandlung, welche er, da das J. chem. soc. die Aufnahme verweigert, in dem Journal der Pariser chemischen Gesellschaft veröffentlicht. Wesentlich Neues ist aus beiden Publicationen nicht zu ersehen. Der Hauptstreit dreht sich um *Y* und Z_α, Z_β; Lecoq hebt hervor, dass es sinnlos sei, diese als Metaelemente von *Y* zu betrachten, da z. B. Z_β ein Aequivalentgewicht von etwa 124.7 habe, *Y* dagegen 75.7; $Z\alpha$ und $Z\beta$ sind keine Theile von *Y*, wie etwa *Nd* und *Pr* vom alten *Di*, sondern Elemente, welche das *Y* verunreinigten. Auch nach ihrer Entfernung bleibt das alte *Y* bestehen mit seinem Atomgewicht, seinem Funkenspectrum u. s. w. — Ich will nicht weiter auf die beiderseitigen Angriffe und Vertheidigungen eingehen, da ich die Thatsachen schon vorher besprochen habe.

552. Lecoq arbeitet nun auf dem Gebiet allein weiter. Zunächst wäre noch eine Arbeit[5]) zu erwähnen, in welcher er den Nachweis liefert, dass $Y_\alpha = Gd$ ein besonderes Element ist. Dann[6]) untersucht er die Phosphorescenzen, welche im Vacuum auftreten, wenn *Sa*, Z_α und Z_β zu Zirconerde oder Kieselsäure als Lösungsmittel zugesetzt werden; weiterhin wird auch Zinnsäure und Tantalsäure verwandt. Im Allgemeinen treten characteristische Phosphorescenzspectra nur nach starker Calcination auf; es werden Messungen gegeben. Es folgen dann mehrere Arbeiten über *Gd*[7]), über das Atomgewicht von $Z_\beta = Tb$[8]); dann folgen wieder Untersuchungen des *Sa*. Lecoq[9]) hatte früher im Funkenspectrum von *Sa* drei Linien erhalten, 466.2,

1) W. Crookes, On elements and meta-elements. Chem. News **57**. p. 206—209, 216 bis 217, 226—228 (1888).

2) W. Crookes, Rede bei der jährlichen Generalversammlung der Chem. soc.; J. chem. soc. **55**. p. 255—285 (1889); Chem. News **60**. p. 27—30, 39—41, 51—53, 63—66 (1889).

3) Auf einer der Abbildungen findet sich noch ein Band bei 6442 mit *G*ϑ bezeichnet.

4) Lecoq de Boisbaudran, Remarques sur un discours de M. W. Crookes, relatif à l'histoire des terres rares. Bull. soc. chim. de Paris (3) **3**. p. 53—67 (1890).

5) Lecoq de Boisbaudran, Sur le gadolinium de M. de Marignac. C. R. **108**. p. 165—168 (1889).

6) Lecoq de Boisbaudran, Sur quelques nouvelles fluorescences. C. R. **110**. p. 24 bis 28, 67—71 (1890).

7) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **111**. p. 393—395, 409—411, 472—474 (1890).

8) Lecoq de Boisbaudran, Sur l'équivalent des terbines. C. R. **111**. p. 474—475 (1890).

9) Lecoq de Boisbaudran, Recherches sur le samarium. C. R. **114**. p. 575—577 (1892).

462.7, 459.3, welche in dieser Reihenfolge intensiver sind; ferner hatte er im Umkehrungsspectrum eine Phosphorescenzbande bei 622—611.2 bemerkt. Nun findet er, dass beim Fractioniren von Sa mit Ammoniak sich sowohl die In-:ensität der drei Linien als der Bande ändert. Er nennt das hypothetische Element, welches zu den drei Linien gehört Z_ε, das Element, welches zu der Bande gehört Z_ζ; er meint, dass es vielleicht in Beziehung zu der „anomalen Linie" 609 von Crookes stehe. In einer folgenden Arbeit[1]) werden die ersten ler eben genannten Fractionen mit Ammoniak, welche Z_ε und Z_ζ am besten ;eigen, mit Oxalsäure fractionirt. Das Phosphorescenzspectrum von Sa, sowie Z_ε und Z_ζ bleiben in allen Fractionen nahezu gleich, während die Umkehrungs-ande Z_β in den ersten Fractionen vollständig verschwunden ist. Dann wird die Jmkehrungsbande Z_ζ genauer untersucht, die er nie stärker als die orangefarbige a-Bande erhalten hat. Er wiederholt, dass sie mit Crookes' anomaler Linie 609 ı Beziehung stehen müsse; beide werden heller, wenn die drei Samariumbanden :hwächer werden. Die Wellenlänge von Z_ζ ist variabel: in samarreicher 'ttererde liegt sie bei 609; in Yttererde ohne $Z_\beta + Sa$ bei 608.7, in $Y + Z_\beta$ · Sa oder in $Gd + Sa$ bei 609.1; bei $Tb + Gd + Sa$ bei 610.3; bei $Tb +$ $\imath + Gd + La$ bei 611.2; bei $La + Sa$ bei 612.7, u. s. w.

Die folgende Abhandlung[2]) zeigt von neuem die Veränderlichkeit dieser nkehrungsbanden: Die Intensitat von Z_ζ wächst, wenn man zu einer Chlorür-sung von Sa Salzsäure fügt, ebenso, wenn man zu einer Nitratlösung Sal-:tersäure setzt; aber sie sieht in diesen beiden Fällen verschieden aus: in lzsäure liegt die Mitte bei 614.4, der Rand bei 611.8, in Salpetersäure die tte bei 615.5, der Rand bei 614.4. — Beim Acetat ist Z_ζ unsichtbar, wird ch durch Essigsäure nicht hervorgerufen. — Z_β und Z_ζ sind heller in Funken :h Mitte der Flüssigkeit, werden geschwächt durch Zusatz von Fe-perchlorür; und die Bänder von Sa sind stärker am Rande, werden durch das Eisen-z wenig beeinflusst. — Das Chlorat einer an Z_α und Z_β reichen Erde zeigte wässriger Lösung Z_α viel stärker, als Z_β, nach Zusatz von $^1/_2$ Volumen zsäure aber Z_β stärker als Z_α. Auch das Nitrat gab Z_α heller als Z_β, Zu-z von Salpetersäure stärkt beide, Zusatz von Salzsäure machte Z_β stärker. hnliche Untersuchungen über Z_ζ bringt auch die letzte Abhandlung von coq.[3])

553. In die Zeit dieser Arbeiten fällt eine Veröffentlichung von Betten-·ff[4]): Er findet, dass reines Sa im Vacuum keine Phosphorescenz zeige, was ja auch Crookes gefunden hatte, — dass dagegen reine Lanthanerde sehr schönes Spectrum gebe mit Bändern bei: 6656, 6454—6275, 6250,

1) Lecoq de Boisbaudran, Recherches sur le samarium. C. R. **116**. p. 611—613 (1893).
2) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **116**. p. 674—677 (1893).
3) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **117**. p. 199—201 (1893).
4) A. Bettendorff, Studien über die Erden der Cerium- und Yttrium-Gruppe. Liebig's d. Chem. **263**. p. 164—174 (1891).

6156—6057, 5978—5902, 5524, 5397, 5110, 4955. Später[1]) beschreibt er auch das Phosphorescenzspectrum von *Gd.*

554. Es tritt nun eine lange Pause in der Bearbeitung dieses Untersuchungsgebietes auf: erst im Jahre 1899 tritt Crookes[2]) mit neuen Beobachtungen hervor. Er hat *Y* nach verschiedenen Methoden fractionirt: durch Schmelzen der Nitrate, durch Krystallisation der Oxalate, durch Fällung mit Kalisulfat. So ist er zu einer hellbraunen Erde gelangt, die ein Aequivalentgewicht von 117 besitzt und als geglühtes Sulfat im Vacuum ein besonderes Phosphorescenzspectrum zeigt. Dasselbe liegt im Ultraviolett; Crookes hat einen Quarzspectrograph construirt, der hier zum ersten Mal benutzt wird. Das Element wird Victorium *(Vc)* genannt; es zeigt am stärksten Linien bei 3120 und 317, schwächer 3219, 3064, 3060; die schwächeren Linien sind etwas unscharf, — wie Crookes meint, weil die Erde noch unrein sei.

555. Jetzt findet sich ein neuer Mitarbeiter für die seltenen Erden, E. Demarçay[3]). Bei Untersuchungen über *Gd* und *Sa* glaubt er ein neues Element zu finden, welches er zunächst Σ nennt, und durch einige Linien seines Funkenspectrums characterisirt. — Nachdem er eine neue Fractionirungsmethode entdeckt hat,[4]) untersucht er[5]) *Sa* näher und beschreibt dessen Umkehrungsspectrum. Er meint, die Umkehrungsspectra seien durchaus vergleichbar mit den Spectren im Vacuum, da auch sie durch Strahlung von der negativen Electrode angeregt würden. Während Lecoq bei *Sa* erst drei regelmässige und ein unregelmässiges Band gefunden hatte, später noch ein fünftes, nämlich: 643.5, 614.4 (mit wechselnder Ausdehnung bis 623.3), Band mit zwei Maximis 602.8 und 595.7, 560.6, 535.4 (schwächer und variabel), giebt sein reines *Sa* in Umkehrung von saurer Lösung: 644 breit, Band von 610—593 mit zwei Maximis bei 604 und 595, 564 breit, unscharf. Das Band bei 614.4 fehlt vollständig.

Die nächste Abhandlung[6]) beschäftigt sich mit Σ, welches er durch seine Fractionirungsmethode von *Sa* getrennt hat. Es zeigt zunächst die drei Funkenlinien stark, welche Lecoq mit Z_ε bezeichnet hatte, er nennt das Element daher jetzt Σ—Z_ε, das Funkenspectrum wird genauer beschrieben. Ferner zeigt das Präparat eine Reihe von Absorptionsbanden, und endlich

1) A. Bettendorff, Studien über die Erden der Cerium- und Yttriumgruppe. Liebig's Ann. d. Chem. **270**. p. 376—383 (1892).

2) W. Crookes, Chem. News **79**. p. 212 (1899); Photographic researches on phosphorescent spectra: on Victorium, a new element associated with yttrium. Proc. Roy. Soc. **65**. p. 237—243 (1899); Nat. **60**. p. 317—319 (1899).

3) E. Demarçay, Sur un nouvel élément contenu dans les terres rares voisines du samarium. C. R. **122**. p. 728—730 (1896).

4) E. Demarçay, Sur un nouveau mode de fractionnement de quelques terres rares. C. R. **130**. p. 1019—1022 (1900).

5) E. Demarçay, Sur le samarium. C. R. **130**. p. 1185—1188 (1900).

6) E. Demarçay, Sur les terres inconnues dans la samarine brute. C. R. **130**. p. 1469—1472 (1900).

;iebt es ein characteristisches Umkehrungsspectrum: 625—615 sehr stark, ;94—587 stark, 585—582 ziemlich schwach, 580 schwach, 557—552 ziemlich chwach, 537—533 stark, 525 sehr schwach. Am meisten characteristisch ist as erste Band, welches Lecoq $Z\zeta$ genannt hatte, also $Z\zeta$ ist wohl dasselbe Element, wie Σ—Z_ε; ob aber Funkenspectrum, Absorptionsspectrum und Umehrungsspectrum zu einem und demselben Element gehören, kann Demarçay icht entscheiden. Nachdem dann Demarçay in zwei weiteren Abhandıngen[1]) noch mehrere hypothetische Elemente mit Γ, Δ, Ω und Θ bezeichnet nd das Funkenspectrum des reinen *Sa* beschrieben hat, stellt er sein Σ einer her; er findet[2]) wieder, dass es identisch mit Lecoq's Z_ε und $Z\zeta$ und it Crookes *Sδ* sei, da die beiden letzteren durch das anomale Phosphorescenzband)9 characterisirt sind. Er benennt jetzt das Element definitiv Europium Eu), beschreibt das Funkenspectrum und bestimmt das Aequivalentgewicht. ei Phosphorescenz im Vacuum giebt das calcinirte Sulfat besonders: 609 sehr ark, wahrscheinlich doppelt, 576 deutlich, breit, 593 stark, sehr breit. Der rad der Calcination beeinflusst die Banden. Nimmt man s Lösungsmittel das Sulfat von *Gd*, so erhält man ein nliches, aber complicirteres Spectrum; mit Thonerde sieht ın ein brillantes Spectrum mit scharfen Linien.

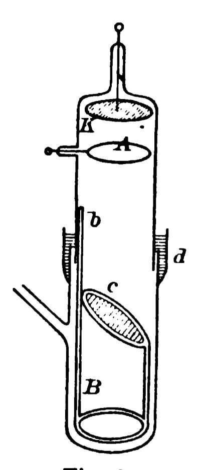


Fig. 96.

Durch diese wichtigen Arbeiten ist nicht nur ein ıes Element gewonnen, sondern was für uns hier wicher ist, eine Aufklärung über das anomale Verhalten : Linie 609 gegeben; *Eu* war in den verschiedenen iparaten von Crookes und Lecoq in variablen Mengen :handen.

556. Zu derselben Zeit wurden unter Muthmann's itung in München Untersuchungen vorgenommen, welche h wichtiger sind, und zu einer nahezu vollständigen tscheidung über die Streitfragen zwischen Crookes l Lecoq führen. Die erste dieser Arbeiten stammt Muthmann und Baur[3]), die zweite von Baur und Marc.[4]) Es ist ressant und für die Schwierigkeit der Deutung der Erscheinungen äusserst eichnend, dass diese beiden Arbeiten zu entgegengesetzten Deutungen führen. len ersten werden die Phosphorescenzspectra mit Crookes dem *La*, *Y*, *Gd*

1) E. Demarçay, Sur quelques nouveaux spectres de terres rares. C. R. **131**. p. 387 89 (1900); Chem. News **82**. p. 127 (1900). Sur les spectres du samarium et du gadolinium. . **131**. p. 995—998 (1900).

2) E. Demarçay, Sur un nouvel élément, l'europium. C. R. **132**. p. 1484 bis (1901).

3) W. Muthmann und E. Baur, Einige Beobachtungen über Luminescenz-Spectren. Chem. Ges. **33**, 2. p. 1748—1763 (1900).

4) E. Baur und R. Marc, Ueber die Luminescenz-Spectren der seltenen Erden. Ber. ı. Ges. **34**. p. 2460—2466 (1901). Vergl. auch R. Marc, Dissert. München 1902 bei Höfling, ich grössere Zeichnungen der Spectra finden.

zugeschrieben, Lecoq's Annahme, dass in allen diesen Fällen Verunreinigungen die Phosphorescenz bedingen, sehr entschieden verworfen, während die zweite Abhandlung umgekehrt Lecoq eigentlich in allen Punkten Recht giebt, freilich noch sehr wesentlich Neues hinzugefügt.

Aus der ersten Arbeit sei zunächst der Apparat zur Erregung der Phosphorescenz erwähnt, welchen Fig. 96 darstellt: das Glasgefäss, welches oben die Kathode *K*, darunter die ringförmige Anode *A* besitzt, ist aus zwei zusammengeschliffenen Hälften zusammengesetzt, die noch durch Quecksilberdichtung *d* luftdicht zusammengefügt werden. In der unteren Hälfte steht ein Glasstativ *B* mit Handgriff *b* und einem concaven Tischchen *c*, welches unter 35° gegen die Horizontale geneigt ist und zur Abhaltung der Phosphorescenz des Glases mit Platin überzogen ist. Das Seitenrohr führt durch eine Kundt'sche Feder zur Luftpumpe. Untersucht werden *La*-Oxyd und -Sulfat, *Y*-Oxyde und -Sulfate verschiedenen Ursprungs, welche verschieden phosphoresciren, *Gd*-Oxyd. Die auftretenden Bänder werden *La*, *Y* und *Gd* zugeschrieben.

Die weitere Untersuchung durch Baur und Marc führt dann aber zu dem Resultat, dass in reinem Zustand *Y*, *Gd* und *La* gar nicht phosphoresciren, sonderen dass das Licht ausschliesslich durch kleine Verunreinigungen mit *Er*, *Nd* und *Pr* entsteht, — und das ist das ganz unerwartete Neue der Arbeit. Diese Erkenntniss wurde dadurch ausserordentlich erschwert, dass grössere Mengen dieser Erden das Leuchten verhindern, dagegen ein Zehnmillionstel deutlich sichtbar ist; ein Zusatz von 1% ist im Allgemeinen am günstigsten. Ein Sulfat (1 *Nd* in 100 Kalk) gab das Spectrum, welches bisher dem *Gd* zugeschrieben wurde, 1 *Er* mit 100 Kalk gab das *Y*-Spectrum, *Pr* endlich erzeugte das angebliche *La*-Spectrum.

Neben den Lösungen von *Er*, *Nd* und *Pr* in Kalk werden auch solche in *Y* untersucht, ferner in Thonerde, die sich sehr ungeeignet erwies, ebenso in Zinksulfat. Besser erwiesen sich *Ba*- und *Sr*-Sulfat sowie *Mg*-Oxyd, sie standen aber hinter Kalk weit zurück; auch zeigten die Spectren entsprechend den verschiedenen Lösungsmitteln ziemlich bedeutende Unterschiede. Die wirksamen Erden beeinflussen sich auch gegenseitig: wenn *Nd*- und *Er*-Sulfat in Verhältniss 1 : 4 in *Ba*- oder *Y*-Sulfat gelöst werden, so sind beide Spectra gleich stark vorhanden. Ist dagegen von der einen oder anderen Erde mehr vorhanden, so wird das Spectrum der anderen unterdrückt. Diese Erscheinung hat Crookes zu der Annahme der Zerlegbarkeit von *Y* verleitet. — Noch complicirter werden die Verhältnisse, wenn alle drei wirksamen Erden vorhanden sind. — 0.1% Eisen schwächt sehr merklich das Leuchten. — *Sa* zeigte nur sehr schwach die Banden des *Nd* und *Er*, besitzt also wohl keine eigene Phosphorescenz im sichtbaren Theil des Spectrums.

Ich gebe im Folgenden die Tabellen der beobachteten Banden:

Erbium.

Sulfate in Yttria	Sulfate in Kalk	Oxyde in Yttria	Oxyde in Kalk
672—661	672—661	671	674—658
623—615	623—615.5	656	631—626
585—575	585—575	634	600—587
575—573	575—566	624	588—582
552—546	566—564	588—579	577—568
544—540	552—546	572—568	565—556
490—484	542—540	564	554—539
474	486—470	562	492—479
458—452	457—450	553—541	456
		535	
		526—520	
		494—479 mit vielen Max.	
		460—454	

Neodym.

Sulfate in Yttria	Sulfate in Kalk	Oxyde in Yttria	Oxyde in Kalk
658—645	661—647	615	619—614
610—601	610—600	608	609—606
600—596	599—594	574	577—573
562—557	563—557	568	570—566

Praseodym.

Sulfate in Yttria	Sulfate in Kalk	Oxyde in Yttria	Oxyde in Kalk
612—581	620—581 mit Maximis bis 612—598 und 588	651—644	651—644
		639—627	636—632
		623—613	623—613
		564—560	598—591
		555—544	565—557
		541—537	544
		529—521	539
			526
			514—507
			498, 491, 489, 486, 481

557. Ich komme jetzt zu dem letzten Abschnitt dieser Beobachtungen, cher zu einer noch nicht erledigten Discussion geführt hat.

Durch den frühen Tod Demarçay's waren leider seine schönen Unterhungen vorschnell beendet worden, aber sie wurden durch Urbain wieder genommen. Urbain und Lacombe[1]) stellen nach neuer Trennungsmethode Element $\Sigma - Z_{\varepsilon} - Z_{\zeta}$ = Europium her; das Atomgewicht findet sich zu .8. Crookes[2]) findet freilich in dem Funkenspectrum noch Linien von

1) G. Urbain et H. Lacombe, Sur l'europium. C. R. **138**. p. 627—629 (1904).

2) W. Crookes, On Europium and its ultra-violet spectrum. Proc. Roy. Soc. **74**. p. -551 (1905); Chem. News **91**. p. 109 (1905).

Gd, *Y*, *La*. Dann erhält Urbain[1]) eine Fraction zwischen *Gd* und *Dy*, welche nur die Absorptionslinie 488 zeigt, welche Lecoq einem neuen Element *Zδ* zugesprochen hatte. — Ferner[2]) stellt er reines *Gd* her; dasselbe zeigt im Sichtbaren keine Absorptionsbanden, wohl aber im Ultraviolett, und zwar:

3116—3105 ein Triplet, dessen erstes Band 3116—3106 stark ist,
3060—3057 stark,
3057—3056 sehr stark,
3054—3050 sehr stark.

Dies Spectrum wird (*A*) genannt. Das Präparat zeigt nämlich im Vacuum das Phosphorescenzspectrum von *Vc*; entweder kann also seine Erde mit *Vc* verunreinigt sein, und dann könnte auch die Absorption dazu gehören; oder es kann *Vc* gleich *Gd* sein.

Die nächste Abhandlung[3]) beschäftigt sich wieder mit *Zδ*, d. h. der Substanz, welche nur das Absorptionsband 488 giebt. Sie zeigt gleichzeitig das Umkehrungsspectrum Z_β, welches Lecoq dem *Tb* zugeschrieben hatte, das Funkenspectrum, welches Demarçay mit *Γ* bezeichnet hatte, und das Phosphorescenzspectrum, welches Crookes G_β nennt. Dieses Element wird nun Terbium genannt. Es zeigt ausser der einen genannten Absorptionslinie im Sichtbaren noch eine grosse Anzahl solcher im Ultraviolett, nämlich:

3825—3749, welches schwach von 382—379, mittelstark von 379—375 ist; 3710—3677 ziemlich stark; 361—357.2 mittelstark; 3542—3496, Doppelband, 3542—352 mittelstark, 3517—3496 stärker; 343—341 mittelstark; 340—3243 mittelstark; 3288—3243 stark, Maximum bei 326; 3192—3159 stark; 3045 bis 3012 undeutlich. Das reine Oxyd giebt keine Phosphorescenz, aber *Gd* mit *Tb* giebt die Linie G_β; *Al* mit *Tb* giebt prachtvolle weisse Phosphorescenz mit unglaublicher Empfindlichkeit; das Atomgewicht ist 159.2.

Dann[4]) beschreibt Urbain genauer das Phosphorescenzspectrum seines *Gd* mit Kalk:

3190—3175 schwach,
3166—3130 Band *α*, enthält:
3158.5 stark, ziemlich scharf,
3155.5 mittelstark, ziemlich scharf,
3153.0 stark, ziemlich scharf,
3150.5 schwach, diffus,
3147.0 stark, etwas neblig,
3144.0 mittelstark, neblig,
3140.5 stark, unscharf nach Roth,
3138.0 schwach, scharf,
3136.0 schwach, scharf,
3134.0 ziemlich stark, unscharf nach Violett.

---

1) G. Urbain, Sur une terre yttrique voisine du gadolinium. C. R. **139**. p. 736—738 (1904).

2) G. Urbain, Sur un spectre nouveau observé dans la gadoline. C. R. **140**. p. 1233 bis 1234 (1905).

3) G. Urbain, Sur l'isolement du terbium. C. R. **141**. p. 521—523 (1905).

4) G. Urbain, Sur le victorium et la phosphorescence ultra-violette du gadolinium C. R. **141**. p. 954—958 (1905).

3094.0 mittelstark, sehr neblig,
3088.5 „ , neblig } Band β
3085.0 schwach, sehr neblig,
2828.3 schwach, ziemlich scharf,
2789.5 sehr schwach, sehr diffus.

Das Spectrum ist noch sichtbar bei 2 *Gd* auf 10000 Kalk. Es sei zwar :twas verschieden von dem des *Vc*, namentlich etwas nach Roth verschoben, ,ber doch sicher damit identisch.

Die nächste Abhandlung von Urbain[1]) behandelt die Phosphorescenz on Europium. Das reine Oxyd phosphorescirt nicht, wohl aber, wenn es ıit *Gd*, *Ca* oder *Al* gemischt wird. Dabei zeigt sich eine merkwürdige Ver- nderlichkeit des Spectrums in den Mischungen mit *Gd* je nach dem Gehalt; з sieht so aus, als hätte man es mit zwei Elementen zu thun. Ist viel *Eu* orhanden, so ist das Licht roth, man sieht: 631; 613.5; 611 (= *Sϑ*, die nomale Bande von Crookes), die stärkste Linie des Spectrums; 587.5. immt der Gehalt an *Eu* ab, so ändert sich das Licht durch rosa nach 'eiss, dies Spectrum verblasst, während ein zweites an Intensität zunimmt, elches sehr linienreich zwischen 594.8 und 400.0 ist. Die Hauptlinien sind:)4.8, 592.0, 581.5, 537, 533, 489, 479.5, 472, 468, 465, 451, 436, 428.7, 426.5, !1, 417.0, 416.2, 414.1, 412.0, 403.7. — Bei 0.00001 % *Eu* ist das zweite)ectrum stärker, bei 0.4 % sind beide gleich stark. — Aehnliche Aenderungen igen sich auch in *Ca* und *Al*; z. B. ist bei *Ca* mit viel *Eu* 613 viel stärker з593, mit wenig *Eu* umgekehrt; die meisten rothen und gelben Linien verhalten :h wie 613, die grünen bis violetten wie 593. — Diese Versuche zeigen, ss man aus einer Veränderung des Phosphorescenzspectrums nicht auf eine altung der Erde schliessen darf.

In einer weiteren Abhandlung[2]) wird noch genauer die Phosphorescenz schrieben, die auftritt, wenn man *Eu* mit wachsenden Mengen von *Ca* oder !-Oxyd mischt. Trotzdem die Verhältnisse sehr verwickelt liegen, meint ·bain wieder, dass man aus der Aenderung der Spectra nicht auf die An- senheit mehrerer Elemente schliessen dürfe, sondern dass es sich um „Ver- ınungserscheinungen“ handle.

Ich habe noch eine Arbeit von Urbain[3]) zu erwähnen, in welcher er sprosium näher untersucht; es ist identisch mit Z_γ und Z_α von Lecoq, mit von Demarcay, mit X_2 von Exner und Haschek, mit *Gd* von Croo- s. Das Atomgewicht ist 162.49; ihm gehört die citronfarbige Phospho- enz-Linie 574 an, welche gewissermaassen den Ausgangspunkt der ganzen schung bildete.

---

1) G. Urbain, Sur la phosphorescence cathodique de l'europium. C. R. **142**. p. 205 07 (1906). — Vergl. C. R. **144**. p. 30—32 (1907).

2) G. Urbain, C. R. **142**. p. 1518—1520 (1906).

3) G. Urbain, Sur l'isolement et sur les divers caractères du dysprosium. C. R. **142**. 5—788 (1906).

558. Eine lesenswerthe Darstellung des Standes der Forschung über die seltenen Erden giebt Urbain[1]) in der Revue générale, in welcher namentlich die Bedeutung der Phosphorescenzspectra besprochen wird. Ich will einige Bemerkungen aus dieser Abhandlung anführen:

Die Erregung durch Kathodenstrahlen giebt dieselben Spectra, wie die durch ultraviolettes Licht oder irgend welche anderen Strahlen, aber die Erzeugung der Spectra ist am bequemsten mit Kathodenstrahlen. Reine Erden geben keine Phosphorescenz; es müssen immer zwei Körper vorhanden sein, von welchen der eine die Rolle des Lösungsmittels, der zweite die des Gelösten spielt. Ein bestimmter Prozentgehalt des letzteren giebt die grösste Helligkeit; derselbe hängt aber noch von der Calcinationstemperatur ab, und zwar scheint der günstigste Gehalt desto niedriger zu sein, je höher die Temperatur ist.[2])

Wenn man dasselbe Element in verschiedenen Lösungsmitteln (Oxyde, Sulfate, Chlorüre, Phosphate u. s. w.) löst, so bleibt der Character des Spectrums derselbe; er ist characteristisch für das erregende Atom, während die kleinen Unterschiede characteristisch für das Lösungsmittel sind. Wenn die Calcinationstemperatur das Lösungsmittel nicht ändert, so bleibt das Spectrum von ihr unabhängig, nur werden die Banden desto schärfer, je höher die Temperatur war. Wenn aber das Lösungsmittel sich ändern kann, so ändert sich auch das Spectrum; so giebt z. B. *Gd* als Lösungsmittel mit jedem erregenden Element zwei ganz verschiedene Spectra, je nachdem die Calcination bei 1000° oder 1600° vorgenommen wurde.

Die erregenden Elemente haben im Allgemeinen Absorptionsspectra, welche aber keine Beziehung zu den Phosphorescenzspectren zeigen. Die Lösungsmittel dagegen haben im Allgemeinen keine Absorptionsbanden, wenigstens in dem Theil des Spectrums, wo die Phosphorescenzbanden liegen.

Das reine Oxyd von *Gd* giebt keine sichtbare Phosphorescenz; es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für die beiden ihm nächstverwandten Elemente *Eu* und *Tb*. Wenn man daher zur Reindarstellung von *Gd* fractionirt, so erhält man zuerst rothe Phosphorescenz (von beigemischtem *Eu*), dann keine Phosphorescenz, dann in den letzten Fractionen grüne oder blaue von *Tb*. — Ganz ähnliche Erscheinungen treten beim Fractioniren von *Y* auf, Erscheinungen, welche Crookes veranlasst hatten, *Y* für zerlegbar zu halten. Reines *Y* phosphorescirt gar nicht, zeigt auch nicht die citronfarbige Linie; aber durch Zusatz der absorbirenden Elemente kann man die verschiedenen Phosphorescenzspectra erhalten.

Ich muss es mir versagen, die weiteren Ausführungen dieser sehr interessanten und überzeugenden Abhandlung zu besprechen.

1) G. Urbain, Comment se pose actuellement la question des terres rares. Revue générale des Sciences **17**. p. 703—711 (1906). — Siehe auch: Soc. franç. de phys. Nr. 240 p. 4—5 (1906).

2) Diese Thatsache würde im Widerspruch mit den Anschauungen von Waentig stehen, nach welchem mit steigender Calcinationstemperatur mehr gelöst wird und daher die Phosphorescenz wächst. Vergl. p. 747ff.

558A. Eine weitere Abhandlung von Urbain [1]) ist während des Druckes
schienen. In ihr werden Terbium und Dysprosium untersucht. Mischt man
tene Erden mit Kalk, — am besten etwa 1% Erde mit 99% Kalk, — so
gen sich die charakteristischen Phosphorescenzlinien, die demselben Element
gehören, welches man auch durch Funken- oder Absorptionsspectrum als
handen nachweisen kann. Spielen dagegen *Gd* oder I welche Spuren von
rbium, Dysprosium oder Neo-Holmium enthalten, die Rolle des Lösungs-
tels, so entsprechen die Phosphorescenzbanden den Verunreinigungen,
nken- und Absorptionsspectrum dem Lösungsmittel, sie passen also nicht
einander. — Damit sind viele der Beobachtungen von Crookes erklärt
l die Annahme von Marignac [2]) bestätigt.

In Kalk giebt **Terbium** folgende Phosphorescenzbanden:

0 neblig, stark
0 schwach, verbunden mit
5 ziemlich stark
-622 neblig, verbunden mit der folgenden Linie; Max. 624 stark
) mittelstark, breit
stark, schmal
mittelstark
stark
zieml. stark, schmal
stark
stark, scharf
schwach
sehr schwach
-5602, sehr unscharf Max. bei 566
mittelstark, zieml. scharf
mittelstark, verbund. mit
sehr stark, unscharf
sehr stark, unscharf
schwach
sehr stark, unscharf
schwach, sehr unscharf
stark, unscharf, verb. mit
sehr stark, unscharf

540.0 } Maxima eines un-
539.0 } scharfen Bandes
534—522.5 unscharf, Max. 532.3
503.0 schwach, unscharf
494.5 schwach, sehr unscharf
489.5 mittelstark, unscharf, verbunden mit
485.3 sehr stark, scharf
482.5 mittelstark, unscharf
478.5—473 schwach, sehr unscharf
467.0 schwach, unscharf
464.0 sehr schwach, sehr unscharf
462—457 mittelstark, sehr unscharf
447.2 zieml. stark u. unscharf
445.5 " " " "
444.0 mittelstark, unscharf
441.0 " "
439.5 stark, scharf
437.0 sehr stark, unscharf
435.0 stark, scharf, verbunden mit
434.0 schwach, unscharf
430.0 sehr schwach, unscharf

428.0 schwach, sehr un schar
424.5 sehr schwach, sehr unscharf
422.0 mittelstark, scharf
420.0 sehr stark, zieml. scharf
419.0 stark, ziemlich scharf
418.0 " " "
416.0 ziemlich stark, unscharf
414.5 mittelstark, scharf
414.0 ziemlich stark, scharf
413.0 " " "
412.0 " " "
391.3 schwach, unscharf
390.0 sehr stark, unscharf
388.0 stark, unscharf
386.5—384 mittelstark, sehr unscharf
382.0 sehr stark, unscharf
380.5 stark, unscharf
379.5—378 sehr stark, wohl doppelt
377.0 stark, unscharf
375.0 schwach, unscharf
373.5 " "
372.0 sehr schwach, unscharf

Dysprosium in Kalk giebt folgendes Spectrum:

stark, ziemlich scharf
sehr schwach, unscharf
kaum sichtbar
-595 ziemlich stark, sehr unscharf, Max. 595.8
mittelstark, sehr unscharf
sehr stark, scharf, Citronband *Gδ* von Crookes
ziemlich stark
mittelstark
"

577 5 mittelstark
576.3 "
575.2 "
573.5 schwach, sehr unscharf
570.8 ziemlich stark
569.0 schwach, sehr unscharf
566—563.5 schwach, Max. 563.4
560.3—500 schwach, sehr unscharf
495.5—491 mittelstark, sehr unscharf, Max. 493.5

490—488.2 stark, unscharf
486—482.5 schwach, Max. 484.5
471.5 mittelstark, unscharf
479.7 stark, unscharf
477.0 schwach
474.8 mittelstark, unscharf
472.8 " "
469—466.5 mittelstark, sehr unscharf
454 0 mittelstark, unscharf

1) G. Urbain, Spectres de phosphorescence cathodique du terbium et du dysprosium dans la chaux. C. R. **143**. p. 229—231 (1907).

2) Vergl. p. 800, Anmerkung 1.

559. Schliesslich sind noch einige Abhandlungen von Crookes zu besprechen. In der ersten[1]) untersucht er reines *Eu* von Urbain; dasselbe zeigt allein unter Kathodenstrahlen zwei Bänder 6153 und 6128 (stark) und ein nebliges Band auf *D*. Mischt er *Y* mit *Eu* und *Sa*, so tritt die anomale Linie 6094 stark auf; mischt er *Eu* mit *Ca*, so ist 6094 nicht sichtbar, 6128 verschiebt sich nach längeren Wellen, und eine noch längere Linie tritt auf. Crookes scheint somit den Ursprung der anomalen Linie von *Eu* zu bestreiten.

In einer zweiten Abhandlung[2]) werden Fractionen des *Gd* besprochen. In den Phosphorescenzspectren treten ausser bekannten Banden drei Gruppen auf, die sich von einander verschieden verhalten. Die erste Gruppe: 4423, 4374, 4354 wird einem neuen Element Ionium zugeschrieben, die zweite: 3752, 3819, 3760 einem Element Incognitum, die dritte: 3118, 3064, 3060 dem Victorium.

In der letzten Arceit[3]) endlich wendet sich Crookes gegen die Identificirung von Victorium mit Gadolinium durch Urbain. Erstlich liege das Hauptband von Victorium anders, als das von *Gd*, nämlich 3120.7—3115.2 (es ist ein Doppelband, 3119.5 und 3116.6), während das von *Gd* in Kalk zwischen 3155 und 3136 liege; ferner aber giebt *Vc* mit Kalk das Band viel stärker, als *Gd* mit Kalk. — Also sei *Vc* nicht *Gd* + Lösungsmittel. — Wie diese Streitfrage sich entscheiden wird, dürfte wohl die nächste Zukunft lehren.

Die interessante Anwendung der Phosphorescenzspectra der seltenen Erden auf die Untersuchung von Flussspath durch Urbain ist schon an anderer Stelle besprochen (vgl. p. 773).

Dieser Abschnitt sei mit folgender Bemerkung geschlossen: die festen Körper, welche schmale Phosphorescenzbanden zeigen, sind ebenso selten, wie die Körper, welche schmale Absorptions-Banden oder -Linien geben. Es muss ohne weiteres auffallen, dass es im Wesentlichen dieselben Körper sind, welche diese beiden Eigenschaften besitzen, nämlich in erster Linie die farbigen seltenen Erden, dann Chrom und Uran. Wenn auch Urbain vollständig Recht hat, dass die beiden Arten von Spectren nichts mit einander gemein haben, so wird man doch zweifellos annehmen müssen, dass dieselbe Eigenschaft der Moleceln beide Erscheinungsreihen hervorruft, wenn wir auch noch nicht wissen, welche Eigenschaft das ist. — Ein wesentlicher Unterschied ist freilich vorhanden: die Phosphorescenz tritt nur in festen Lösungen, d. h. von Ionen auf: bei der Absorption ist davon keine Rede, da absorbirt das Molecel, verschieden je nach der im Salze enthaltenen Säure.

---

1) Sir W. Crookes, On the phosphorescent spectrum of *Sδ* and Europium. Proc. Roy. Soc. **76** A. p. 411—414 (1905).

2) Sir W. Crookes, On some phosphorescent spectra, indicating the existence of new elements. Chem. News **92**. p. 273—274 (1905).

3) Sir W. Crookes, On the effect of calcium in developing the phosphorescence of some rare earths. Chem. News **93**. p. 143—144 (1906).

NEUNTER ABSCHNITT.

Die Versuche zur Erklärung der Phosphorescenz.

560. In der ersten Zeit[1]) nach der Entdeckung des Bologneser Phos-)hors sind hauptsächlich zwei Hypothesen für das Wesen der Phosphorescenz ufgestellt, welche beide von einer naiven Naturauffassung zeigen. Die eine Theorie nimmt an, es fände eine wirkliche Verbrennung statt, — dann war ie gleichzeitige Lichtemission verständlich; die andere betrachtet den Phosphor ls Schwamm gegenüber dem Lichte: bei jeder Belichtung saugt sich der 'hosphor voll Licht, um es dann langsam wieder abzugeben, etwa wie ein it Wasser vollgesaugter Schwamm durch Verdunstung das Wasser abgiebt.

Die Verbrennungstheorie scheint zuerst Montalbani, die Schwamm- ieorie La Galla ausgesprochen zu haben. Eine dritte Theorie, welche aber n der zweiten im Grunde nicht verschieden ist, sie vielmehr nur in ein erkwürdiges Gewand kleidet, ist die von Licetus, nach welchem der Phos- or bei der Belichtung geschwängert werde, dann nach einiger Zeit Licht bäre. Diese Theorie ist zum Theil wohl durch eine falsche Beobachtung rvorgerufen: wenn der Beobachter den Stein dem Sonnenlicht aussetzt, für r kurze Zeit, — so sieht er nicht, dass der Stein schon gleichzeitig leuchtet. enn man dann ins Dunkle geht und das Auge allmählich empfindlicher wird, eint das Leuchten des Steines zu beginnen, um dann lange Zeit anzudauern. durch kommt wohl Licetus zu der Annahme, dass viel mehr Licht aus- trahlt werde, als aufgenommen war, und dass eine gewisse Zeit, zwischen Erregung und dem Erscheinen des Phosphorescenzlichtes vergehe. So d wahrscheinlich die absonderliche Vorstellung sich gebildet haben.

Der Schwammtheorie schliessen sich Kircher und Schott an, später relli, Hoffmann, Herbert; von dem Brennen eines in den Steinen ent- enen Schwefels sprechen Homberg, Zanotto, später Macquer, Mar- tti, Saussure. Das Calciniren des Schwerspaths soll nach diesen Autoren veder Unreinigkeiten beseitigen, oder den Schwefel an die Oberfläche ffen, oder ihn in eine feinere Form bringen. Nach der Aufsaugungstheorie die Calcination den Stein lockern, porös machen.

Neben diesen Theorieen giebt es noch einige andere: so nimmt Lemery das Leuchten beruhe auf schneller Bewegung der kleinsten Theilchen; als Beispiele dazu giebt er die Bewegung der Zunge einer gereizten nge und des Geistes eines geschlachteten Ochsen. Wie die Bewegung kleinsten Theilchen des Phosphors erregt werden soll, darüber sagt er Wort. — Eine modificirte Einsaugungstheorie vertritt Cohausen: durch alcination erhalte der Stein solche Structur, dass er den Aether in einer deren Modification enthalte, so dass er nachschwingen könne.

---

1) Für die ältere Zeit habe ich in dem historischen Kapitel die Ansichten der Autoren ben, und gehe daher hier nicht ausführlicher darauf ein. Man sehe auch dort die Citate.

Die verschiedensten Meinungen äussert Du Fay: bald ist es ein metallischer Schwefel, der verbrennt, — als Beweis führt er an, dass manche Steine beim Thermophosphoresciren sich entfärben, — bald sollen die Körper Licht aufnehmen und langsam wieder abgeben. — Unklar bleibt es, wie Beccari sich den Vorgang denkt, wenn er sagt, zum Phosphoresciren müsse der Körper zwei Bestandtheile enthalten, einen erdigen oder kalkigen und einen öligen oder schwefligen.

Eine ganz neue Theorie bringt Euler. Er hat bekanntlich die Theorie aufgestellt, dass die kleinsten Theilchen der Körper besonderer Schwingungen fähig sind, dass sie vom Licht gleicher Schwingungszahl getroffen in Resonanzschwingungen gerathen, ihrerseits den Aether erregen, und so die Oberflächenfarbe erzeugen. Da nun ein z. B. roth phosphorescirender Phosphor durch blaues Licht am stärksten erregt wird, passt das nicht, und nun meint Euler, Belichtung erzeuge eine Spannung in dem Körper, bei deren Aufhören die Theilchen in Schwingungen, und zwar in ihre Eigenschwingungen gerathen.

An eine Art Verbrennung haben wohl auch Morozzo und Volta gedacht, wenn sie angeben, die Phosphore leuchteten stärker in sauerstoffhaltiger Luft, der Sauerstoff werde von ihnen verbraucht. Scheele erklärt die Thermophosphorescenz durch die Annahme, in Folge besonderer Structur zögen die Körper Licht in ihre Poren ein, hielten es aber nicht sehr fest; die Wärme werde fester gebunden, treibe dabei das Licht aus.

561. Die Theorieen bekommen nun allmählich ein mehr chemisches Ansehen. De Luc meint zuerst, das Licht bereite eine „phosphorische Zersetzung" vor, wobei die Körper gewisse Klassen von Lichttheilchen fahren lassen. Noch entschiedener in dieser Richtung ist Ritter, der Oxydation oder Reduction durch die Lichtstrahlen je nach ihrer Wellenlänge annimmt; daraus ergiebt sich auch die auslöschende Wirkung der rothen Strahlen gegenüber der erregenden Wirkung der violetten.

Heinrich nähert sich De Luc, nur ist er bestimmter; das Licht soll die Körper entsäuern, und mit der Säure soll Licht entweichen. Daher sollen nur Körper, die Säure enthalten, phosphorescenzfähig sein.

Gleichzeitig dringen auch electrische Vorstellungen in dies Gebiet ein. Wallerius scheint der erste zu sein, bei dem sich derartiges zeigt, wenn er sagt, alle durchsichtigen und electrischen Körper seien gute Phosphore. — Dessaignes denkt sich, alle phosphorescirenden Körper enthielten condensirtes Wasser, Krystallwasser, welches gleichzeitig das „phosphorische Fluidum" enthalte. Dieses lasse sich durch Wärme, Licht, electrischen Schlag, auch durch Druck, Schlag u. s. w. erregen. Das phosphorische Fluidum aber sei gleich Electricität. Als Beweise für diese Anschauung führt er z. B. an, dass ausgeglühte Phosphore, die alles Wasser verloren haben, nicht mehr leuchten, dass Krystalle hauptsächlich an den Spitzen und Kanten Licht ausstrahlten u. s. w. — Aus diesem Grunde seien sowohl alle guten Leiter der Electricität, als auch alle Isolatoren schlechte Phosphore.

Eine rein electrische Theorie stellt Grotthuss auf: das Licht besteht aus iner Verbindung von + und — Electricität; durch polare Kräfte der Mole- eln wird es in seine Bestandtheile zerlegt, und die langsame Wiederver- inigung ist der Grund der Phosphorescenz. In den Metallen und Flüssig- eiten ist die Wiedervereinigung momentan, daher phosphoresciren sie nicht. 'ärme soll die Anziehungskraft der Moleceln auf die Electricität schwächen, dass sie losgelassen wird, — Thermophosphorescenz.

Osann dagegen discutirt wieder einmal die Einsaugungstheorie, und itt für sie ein.

Aus der ersten Epoche der Phosphorescenzerklärung ist noch E. Bec- ierel zu erwähnen, der freilich erheblich mehr Gewicht auf Gewinnung perimenteller Thatsachen, als auf die Theorie legt, die nur in seinen ersten beiten berührt wird. Er meint, durch Belichtung, Erwärmung, Reibung w. werde das moleculare Gleichgewicht der Körper gestört, die Lagerung er Constitution der Moleceln geändert. Bei jeder solchen Aenderung aber stehe Electricität, die sich bei Rückkehr des Körpers in den alten Zustand eder ausgleiche, wobei Licht oder Wärme entstehen könne.

562. Die eben kurz skizzirten Versuche einer theoretischen Erklärung iben, wie man sieht, ganz an der Oberfläche. Sie sind meist nur auf ige Beobachtungen zugeschnitten, passen auf andere gar nicht. Für die hsten 40 Jahre ruhen nun alle Erklärungsversuche, und erst E. Wiede- nn kommt bei seiner allgemeinen Besprechung der Lichtphänomene auf die ge zurück, und macht einen bedeutenden Schritt weiter.

Wiedemann[1]) nimmt an, ein phosphorescirender Körper, wie z. B. *Ca*-Sulfid, könne in zwei Modificationen A und B existiren. Bei der chtung absorbirt die stabile Modification A gewisse Lichtstrahlen und vandelt sich dabei in die labile Modification B, die sich allmählich unter itentwicklung wieder in A zurückverwandelt. Je mehr Molecüle B in der imeneinheit vorhanden sind, desto mehr wandeln sich in der Zeiteinheit ck, desto heller ist also das Phosphorescenzlicht; da aber die Zahl der lchen B abnimmt, muss das Licht abklingen, nachdem die Erregung auf- rt hat. Bei andauernder Belichtung dagegen bildet sich ein Grenzzustand bei welchem in der Zeiteinheit eben so viele B gebildet, wie zurückver- lelt werden.

Nennen wir i die Helligkeit des Phosphorescenzlichtes, x die Anzahl der chen B in der Volumeneinheit, so ist:

$$-i = c\frac{dx}{dt} = -a\,c\,x,$$

1) E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37**. p. 177—248 auch Phil. Mag. (5) **28**. p. 149—163, 248—267, 376—399 (1899).

wo a und c Constanten sind; c giebt an, wie viel Licht entsteht, wenn in der Zeiteinheit die Menge $x = 1$ sich zurückwandelt, a bedingt die Schnelligkeit der Umwandlung. Durch Integration folgt:

$$x = C e^{-at}, \text{ also } -i = c \frac{dx}{dt} = -a c C e^{-at}.$$

Bei zwei Versuchsreihen über das Abklingen an demselben Körper ist nur C verschieden, etwa C_1 und C_2. Dann folgt, dass für beliebige Zeit t sein muss:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{C_1 ac}{C_2 ac},$$

das Verhältniss der Intensitäten muss dasselbe bleiben. Das findet Wiedemann bestätigt.

Die erst anfachende, dann auslöschende Wirkung der langen Wellen erklärt Wiedemann durch die Annahme, dass dies die Wellen seien, die von der Modification B absorbirt werden; durch die Absorption wird sie erregt und schnellere Rückwandlung in A herbeigeführt[1]). Die Zusätze von Metallen zu den Sulfiden sei als eine Sensibilisation aufzufassen; die Metalle nehmen die Strahlen auf und führen dadurch den Molecülen der Sulfide Energie zu.

Wiedemann betrachtet somit die Phosphorescenz der Erdalcalisulfide als einen chemischen Vorgang und spricht es auch wiederholt entschieden aus, hier liege ein Fall von Chemiluminescenz vor. Wenn er aber später immer sagt, er habe bewiesen, dass es sich um Chemiluminescenz handle, so wird man dem schwerlich beistimmen können; er hat nur versucht, zu zeigen, dass einige Erscheinungen seiner Hypothese nicht widersprechen. — Uebrigens will Wiedemann auch die Tribophosphorescenz als Chemiluminescenz auffassen.

In einer späteren Abhandlung führen Wiedemann und Schmidt[2]) als Kennzeichen für Chemiphosphorescenz folgende Erscheinungen an: 1. sehr langes Nachleuchten; 2. Abhängigkeit des Abklingens von der Dauer der Erregung; 3. Thermophosphorescenz; 4. Lyophosphorescenz; 5. Farbenänderungen der phosphorescirenden Substanz; 6. Tribophosphorescenz; 7. Eintreten eines Maximums beim erregten Licht, wenn die Energie der Erregung wächst. —

---

1) Die Annahme, dass die auslöschenden Strahlen diejenigen seien, welche von dem leuchtenden Phosphor, also von der Modification B, absorbirt werden, ist auch von anderen, z. B. Lommel, als selbstverständlich hingestellt worden. Mir scheint die Hypothese, dass A durch Aufnahme von Energie in B übergehe, B durch Aufnahme weiterer Energie schneller in A zurückverwandelt werde, nicht selbstverständlich. Anders wäre es, wenn eine dritte noch weniger stabile Form C entstände, zu deren Bildung dann allerdings neue Energie nöthig wäre.

2) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz. Wiedem. Ann. 54. p. 604—625 (1895).

Mir ist es sehr zweifelhaft, ob irgend eine dieser Erscheinungen als zwingender Beweis für Chemiluminescenz angenommen werden muss; selbst die Färbung der Körper, die dem noch am ersten entspräche, ist anders gedeutet worden.

563. Die ursprüngliche Theorie von Wiedemann wird in einer weiteren Abhandlung von ihm und Schmidt[1]) modificirt und ausgebaut. Sie unterscheiden hier zwischen Fällen, wo das Leuchten von unzersetzten Moleceln ierrührt, und wo es sich zwischen Umlagerungsproducten derselben abspielt.

I. Leuchten der unzersetzten Moleceln. Es sind zwei Fälle möglich:

a) Das einfallende Licht erzeugt zunächst Schwingungen der Aetherhüllen der Moleceln, (oder Schwingungen der Valenzladungen); diese versetzen die Moleceln in Schwingungen, wodurch das Licht entsteht. —

b) Die erregenden Vorgänge erzeugen Verschiebungen der Atome innerhalb der Moleceln; die Atome werden durch Hemmungen festgehalten, kehren langsam in die Gleichgewichtslage zurück unter Leuchten.

II. Leuchten in Folge chemischer Umlagerung. Die Erregung erzeugt ıs dem ursprünglichen Körper A einen anderen B, der sich dann in A oder nen dritten C umwandelt. Hier seien folgende Fälle möglich:

a) Die Bildung von B aus A ist mit Leuchten verbunden; dann tritt das Leuchten nur während der Erregung auf, es giebt keine Thermophosphorescenz.

b) Die Rückbildung von B in A oder C erzeugt das Licht.

c) Sowohl Bildung wie Rückbildung von B erzeugt Licht; dann kann verschiedenfarbiges Phosphorescenzlicht auftreten.

Als mögliche chemische Aenderungen nimmt Wiedemann folgende an:

a) Es entstehen physikalische Modificationen; das hat er früher bei den Sulfiden angenommen, ist aber jetzt zu einer anderen Ansicht gelangt.

b) Es tritt eine Zersetzung im gewöhnlichen Sinne auf, z. B. bei den Alcalihaloiden.

c) Es tritt Ionisirung ein, die frei werdenden Ionen verbinden sich mit der umgebenden Substanz. Diesem dritten Fall sollen besonders die Sulfidphosphore entsprechen, die nun als feste Lösungen aufgefasst werden. Das Alcalisulfid bildet das Lösungsmittel, das Metallsulfid ist in ihm wenig dissociirt.

Die Erregung besteht in einer weiteren Dissociation. Die getrennten ·n verbinden sich entweder schon während der Belichtung wieder: Fluores-, — oder sie sind weiter getrennt, so dass es einige Zeit dauert, bis ich in Folge der Mecularbewegungen wieder vereinigen: Phosphorescenz oder endlich sie sind lockere Verbindungen mit den andern Moleceln ein-.ngen, die erst durch Erwärmung, Reiben usw. getrennt werden: Thermophorescenz usw.

---

[1]) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von festen Körpern und Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).

Für das Leuchten entwickeln die Autoren folgende Vorstellungen: Ist die Erregung schwach, so werden die Ionen nur wenig getrennt. Nach Aufhören der Erregung vereinigen sie sich schnell, wir haben starke Phosphorescenz, schwache Thermophosphorescenz. Umgekehrt ist es, wenn die Erregung und damit die Trennung sehr gross ist. — Die Thatsache, dass bei den Sulfidphosphoren die Höhe und Dauer der Erhitzung auf die Stärke und Dauer des Nachleuchtens von grossem Einfluss ist, wird dadurch erklärt, dass das Erdalcalisulfid dichter werde, daher bei den grossen Kräften während der Erregung der Trennung nur wenig Widerstand leiste, wohl aber der Wiedervereinigung, die unter schwachen Kräften erfolgt.

Aus diesen Annahmen erkläre sich einerseits die Gleichheit der Farbe des Phosphorescenzlichtes bei verschiedener Art der Erregung und bei Thermophosphorescenz, andererseits die Unterschiede zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz. Denn bei der Fluorescenz beeinflussten die erregenden Schwingungen die erregten, es handele sich um erzwungene Schwingungen. Fluorescenz und Phosphorescenz seien also verwandte, nicht identische Erscheinungen.

Die Farbenunterschiede bei gleichem Metall in verschiedenen Lösungsmitteln lassen sich auf zwei Weisen erklären: erstens durch die Annahme lockerer Verbindungen zwischen den Metallionen und dem besonderen Sulfid, oder zweitens durch die Annahme, dass die Schwingungen desselben Metallions verändert würden durch die Anwesenheit der verschiedenen Lösungsmittel.

Ich habe diese Arbeit von Wiedemann und Schmidt so ausführlich besprochen, weil sie die erste ist, welche den Versuch macht, eine grössere Anzahl von Erscheinungen der Phosphorescenz zusammenfassend zu deuten, und weil die Vorstellung der festen Lösungen, die sich seit diesen Arbeiten immer wieder findet, hier zuerst in einigen Consequenzen erörtert worden ist.

564. Sonderbare und unklare Ideen und viele falsche Schlüsse liefert Jackson. In einer ersten Abhandlung[1]) findet er, dass auch ganz reine Substanzen, wie *Ca*-Carbonat und Oxyd, *Ba*-Sulfat und -Carbonat, *Al*-Oxyd u. s. w. phosphoresciren können, die Farbe des Lichtes von der Darstellung abhänge. — Damit ist nur bewiesen, dass es dem Verfasser nicht gelungen ist, die betreffenden Stoffe rein darzustellen. — Er meint, bei der Kathodophosphorescenz handle es sich um Erregung durch sehr kurze Wellen. Das Blau des Himmels sei Phosphorescenz der äussersten dichten Schichten der Atmosphäre, bis zu welchen die ganz kurzen Wellenlängen von der Sonne gelangen. Die Sonnenflecken sind Löcher in der Photosphäre, durch welche wir den Sonnenkern sehen, der dunkel erscheint, weil er nur die ganz kurzen Wellen emittirt, u. s w.

In der zweiten Abhandlung theilt Jackson[2]) zunächst die Erscheinungen in zwei Klassen: solche, wo chemische Aenderungen vor sich gehen, und solche,

---

1) H. Jackson, Observations on the nature of phosphorescence. J. chem. soc. **65**. p. 734—744 (1894).

2) H. Jackson, On phosphorescence. Phil. Mag. (5) **46**. p. 402—414 (1898).

wo keine chemischen Aenderungen sichtbar sind. Zu der ersten Klasse gehören namentlich Fälle von Oxydation und das Leuchten von Thieren und Pflanzen. Bei der zweiten Klasse findet der Autor, dass in vielen Fällen auch sehr reine Metallverbindungen phosphoresciren, in anderen Fällen aber Verunreinigungen nöthig seien; allein er habe durch zahlreiche Versuche gefunden, dass das ausgesandte Licht nicht von den Verunreinigungen herrühre.

Untersuchungen an Verbindungen von *Na*, *K*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Mg*, *Al* hätten ihm gezeigt, dass das Phosphorescenzlicht in Beziehung zum gewöhnlichen Emissionsspectrum des betreffenden Körpers stehe, in der Weise, dass die Lichtmaxima in beiden Fällen an der gleichen Stelle des Spectrums liegen. Häufig zeigten verschiedene Präparate desselben Körpers verschiedene Farbe. *Ca*-Chlorid gebe in der Flamme ein Spectrum, welches rothe, orangefarbige, grüne Bänder und eine blaue Linie zeige. Er will annehmen, die verschiedenen Banden rührten von verschieden complexen Moleculargruppen her, diese müssten ich dann auch getrennt herstellen lassen, und es sei ihm in der That geıngen bei der Darstellung von 350 verschiedenen Proben von Kalk solche zu nden, die unter Kathodenstrahlen roth oder orange oder grün oder blau uchteten, wobei freilich die Farben nicht rein waren, aber doch eine arbe überwog.

Nun folgt eine Theorie über die Wirkung der Kathodenstrahlen. Gaseilchen sollen in der Kathode geladen und abgestossen werden. Jedes Theilıen sei ein Aggregat, dessen Untertheilchen wegen der gleichen Ladung sich bstossen, aber durch chemische Anziehung zusammengehalten werden. Wenn ıs Aggregat auf den Phosphor stösst, wird es entladen, die vorher sich abossenden Untertheilchen stürzen zusammen, gerathen in Schwingungen, erregen ırch ihre Stösse den Phosphor, der nun zu leuchten beginnt. — Der Autor gt, er wolle nun die Erregung durch Sonnenlicht besprechen, führt aber nur , die Phosphorescenz von Kalk sei sehr schwach, könne aber durch Erırmen erhöht werden; die Farbe sei immer dieselbe, wie unter Kathodenahlen. Im Allgemeinen wurden die Kalksorten, die roth leuchten, besser rch längere Wellen erregt, die blau leuchtenden durch kürzere. Der Beis dafür ist mir unverständlich: Es sei ihm gelungen, einen Kalk herzullen, der durch Funken belichtet, dann erhitzt, roth leuchtete; wenn man aber durch Glas belichtete und erhitzte, so leuchtete er blau. Das scheint r das Gegentheil von dem, was nach des Autors Worten zu erwarten ist.

Der Einfluss der Erwärmung ist bekannt; bei ihrer Besprechung bringt ckson plötzlich wieder Theorie, deren Zusammenhang mit dem Früheren nicht verstehe: „The different behaviours of substances in this respect perhaps be best brought under one explanation by applying the idea of tatical charge or a condition of strain to the phosphorescent substances nselves. Duration of phosphorescence would then be a measure of rapidity discharge. If it be supposed that, the strain having been set up in the icles of a substance, these discharge themselves against one another, or

rather against uncharged particles, then a substance with great freedom of interchanging movement among its particles would fail to show any sign of phosphorescence . . . .“ Da Wärme die Theilchen beweglicher mache, sei sie nöthig, wenn der „strain“ sehr gross sei. Es sei ihm wahrscheinlich, dass Verunreinigungen oft dadurch wirken, dass sie die Beweglichkeit der Theilchen verringerten, so dass die Moleculargruppen hoch genug geladen werden könnten.

Ich will damit meinen Bericht über diese Arbeit abbrechen; es folgen Betrachtungen über alle möglichen Dinge, die zum Theil mit Phosphorescenz recht wenig zu thun haben, und auch unter sich keinen Zusammenhang zeigen. Man wird schwerlich diese Betrachtungen eine Theorie der Phosphorescenz nennen können, abgesehen davon, dass das Meiste falsch ist.

565. Wir hatten besprochen, dass Wiedemann zwei etwas verschiedene Theorieen aufgestellt hatte: Umwandlung einer Modification A in eine solche B und Rückwandlung, oder Spaltung in Ionen und Wiedervereinigung. Beide Theorieen werden in den nächsten Jahren mit kleinen Aenderungen wiederholt. So will Roloff[1]) alle Phosphorescenz und Fluorescenz durch Uebergang polymerer Modificationen in einander erklären. Die Moleceln betrachtet er mit Helmholtz als polar; sobald sie erschüttert würden, durch Wärme oder durch electrische Wellen oder bei molecularen Umlagerungen, entstehen electromagnetische Wellen. Als Beweis für das häufige Auftreten von Polymerisation führt er die auftretenden oder verschwindenden Färbungen an, und nimmt z. B. auch bei der Blaufärbung von Chlornatrium durch Kathodenstrahlen eine Polymerisation an. Die zweite Theorie von Wiedemann, die der festen Lösungen, verwirft er, weil nicht das Gelöste, das Metall, sondern das Lösungsmittel lichtempfindlich sei, — eine den Thatsachen widersprechende Annahme. Um nun die doch sicher constatirte Bedeutung kleiner Metallzusätze zu erklären, betrachtet er diese als Ansatzkerne, welche die Bildung von polymeren Modificationen hervorrufen.

Armstrong hat sich bekanntlich vielfach mit Färbung der Körper, Absorption, Fluorescenz und Phosphorescenz beschäftigt, und eigenthümliche Ideen entwickelt. Für ihn[2]) sind alle Lichterscheinungen, z. B. auch die in Geissler'schen Röhren, Folgen chemischer Aenderungen. Die Kathodophosphorescenz seltener Erden beruhe auch darauf: „if not due to recurrent oxidation they may be cases of recurrent polymerisation.“ Wenn es sich bestätigen sollte, dass nur farbige Erden solche Spectra geben können, „it will be possible to correlate the production of visible colour with that of a luminous spectrum, and to regard both as originating in the same intramolecular mechanism.“ Auch alle übrigen Fälle beruhen nur auf „oscillatory changes in molecular structure.“ — Aehnliche Hypothesen werden in einer Abhandlung von Arm-

1) M. Roloff, Ueber Lichtwirkungen. Zs. f. physik. Chem. **26**. p. 337—361 (1898).

2) H. E. Armstrong, The conditions of chemical change and of electrical conduction in gases, and on the phenomena of luminosity. Proc. Roy. Soc. **70**. p. 99—109 (1902).

strong und Lowry[1]) ausgesprochen. Auch die Triboluminescenz beruhe uf dem Uebergang tautomerer Formen in einander. Wo diese Erklärung nmöglich ist, z. B. beim Anilinhydrochlorid, wird angenommen, beim Zerbrechen verde das Salz dissociirt, und die Neubildung desselben erzeuge das Licht.

Auch Burke[2]) nimmt an, das Leuchten beruhe auf dem Zerfall grosser Iolecularcomplexe.

Auch Dahms[3]) nimmt die erste Theorie von Wiedemann auf, ohne gend etwas Neues hinzuzufügen: der Körper bestehe aus zwei in einander berführbaren Theilen A und B; durch Bestrahlung wird ein Theil von A ı B verwandelt, die Rückbildung giebt Licht. Bei fluorescirenden Körpern t die Rückbildung momentan, bei den phosphorescirenden ist ein reibungstiger Widerstand vorhanden, der den Prozess der Rückbildung verlangsamt. rwärmung soll diese Reibung schwächen, u. s. w.

566. Beilby[4]) nimmt sowohl die Aenderung des molecularen Gefüges s auch electrolytische Dissociation an. Er unterscheidet „primary phosphorsence", die während der Belichtung auftritt, „secondary phosphorescence", das chleuchten, und „revived phosphorescence", die Thermophosphorescenz. Erstere ruhe wohl auf physikalischen Aenderungen, Molecularumlagerung; die beiden zteren aber deuteten auf chemische Aenderungen, electrolytische Dissociation. nn durch die Bestrahlung die Zahl der gebildeten Ionen bis zu einem gessen Grade zugenommen hat, können die neutralen Atome sie nicht mehr einander halten, es beginnt Wiedervereinigung, Licht. Wenn einmal das irende Vermögen irgend einer Schicht der Substanz gesättigt ist, werden ich viel Ionen gebildet und vereint, die Phosphorescenz hat einen Maximalth erreicht. Nach dem Aufhören der Erregung dauert die Wiedervereinig fort, für einen Moment oder Tage lang. Tiefe Temperatur erhöht das ationsvermögen und damit die Aufspeicherungscapacität des Körpers; daher nen Substanzen, die bei hoher Temperatur zu schwach isoliren, um zu sphoresciren, bei niedriger Temperatur gute Phosphore werden. Umehrt vermindert hohe Temperatur das Isolationsvermögen, daher tritt ellere Wiedervereinigung, d. h. helleres Leuchten, aber auch schnelles lingen auf.

567. Auch die Electronen sind zur Erklärung der Phosphorescenz herangen worden, und zwar zuerst durch de Visser.[5]) Er betrachtet die

1) H. E. Armstrong and M. Lowry, The phenomena of luminosity and their possible lation with radio-activity. Proc. Roy. Soc. **72**. p. 258—264 (1904); auch Chem. News **88**. —92 (1903).

2) J. B. Burke, On luminosity and the kinetic theory. Rep. Brit. Ass. 1902. p. 549.

3) A. Dahms, Beiträge zur Kenntniss von den Erscheinungen der Phosphorescenz. e's Ann. **13**. p. 425—463 (1904).

4) G. T. Beilby, Phosphorescence caused by the β- and γ-rays of radium. Proc. Roy. **74**. p. 506—518 (1905).

5) L. E. O. de Visser, Essai d'une théorie sur la phosphorescence de longue durée, lement celle des sulfures alcalino-terreux. Recueil des trav. chim. des Pays-Bas. **20**. —456 (1901).

Phosphore (es handelt sich um die Erdalcalisulfide) als feste Lösungen, in denen eine electrolytische Dissociation vorhanden ist. Die Natur dieser Ionen bedingt die Fähigkeit, die Intensität und die Farbe des Leuchtens; letztere hänge auch vom Lösungsmittel ab. Bei der Belichtung spalten die brechbarsten Strahlen von den Ionen Electronen ab, und geben ihnen Geschwindigkeit, so dass sie durch die intermolecularen Räume fliegen. Bald nach der Belichtung ist diese Energie verbraucht, dann nehmen die Electronen nur noch Energie von den Moleceln auf. Die Helligkeit ist eine Function von der Zahl und Amplitude der Electronen, die Farbe hängt ab von der Elasticität des Aethers und der Masse des Electrons. Sobald die Belichtung aufgehört hat, suchen sich die Electronen wieder mit ihren Ionen zu vereinigen, in Folge der Anziehungskraft, die die Individualität jedes Atoms bedingt. Dabei müssen sie zwischen den Moleceln hindurch gehen, die ihnen Widerstand entgegensetzen, dessen Grösse von dem Abstand der Moleceln abhängt. Da die Wärme die Moleceln entfernt, wirke sie aufhellend, gleichzeitig beschleunige sie das Abklingen. — Da die Electronen Energie von den Moleceln aufnehmen, verwandle ein phosphorescirender Körper thermische Energie in strahlende; daher könne er mehr Licht aussenden, als er erhalten hat. — De Visser schliesst mit der Bemerkung, es müsse auch ultrarothes Phosphorescenzlicht existiren, denn wenn zwei Electronen sich zusammenlagerten, sei die Schwingungszahl nur halb so gross.

Endlich vertreten auch Lenard und Klatt[1]) diese Auffassung. In jedem Phosphor müssten soviel verschiedene Emissionscentren vorhanden sein, als Banden in seinem Phosphorescenzspectrum existiren. Was die Frage nach der Wirkung des Lichtes auf diese Centren betreffe, so kenne man bis jetzt nur eine Wirkung von Licht auf Metall und Metallsulfid, die in Betracht kommen könne: die lichtelectrische Wirkung; sie bestehe im Austritt negativer Electronen aus dem Metall, wobei die Energie nicht dem erregenden Lichte, sondern dem Innern des Metallatoms entnommen werde. In der That seien die Sulfide und sonstigen Phosphore hervorragend lichtelectrisch. „Wenn die Erregung im Austritt von Quanten aus dem Metallatom besteht, kann der Verbrauch der Erregung Rückkehr dieser Quanten sein mit oscillatorischer Annäherung an ihre ursprünglichen Bahnen in den Dynamiden des Atoms. Es fiele dann die Möglichkeit des Verbrauches von Erregung zusammen mit der Möglichkeit electrischer Strömung innerhalb des vom Centrum eingenommenen Raumes. Letztere Möglichkeit, die electrische Leitfähigkeit in Körpern von der chemischen Beschaffenheit der Phosphore, hängt aber in der That im Allgemeinen so mit der Temperatur zusammen, wie es den Eigenschaften der drei Temperaturzustände der Banden entspricht."

Nicht ganz mit Stillschweigen will ich endlich eine Veröffentlichung von

---

1) Ph. Lenard und V. Klatt, Drude's Ann. 15. p. 225—282, 425—484, 633—672 (1904). Siehe p. 669ff.

le Heen[1]) übergehen, nach dessen Meinung die Phosphorescenz auf einem Process beruht, der das Gegentheil von Radioactivität ist. Er spricht von „tourbillons atomes"; wenn von diesen Electronen abgeschleudert werden, haben wir Radioactivität, wenn umgekehrt Electronen herankommen, und dadurch wieder ein vollständiges Atom geschaffen wird, haben wir Phosphorescenz.

568. Damit sind alle bisher aufgestellten Theorieen angeführt[2]). Sie beruhen im Grunde alle auf der gleichen Annahme, dass bei der Erregung eine stabilere Form unter Aufnahme von Energie in eine labilere übergeführt wird. Der mit Abgabe von Energie in Form von Licht verbundenen Rückwandlung in die stabile Form setzen sich Widerstände irgendwelcher Art entgegen, deren Grösse Function der Temperatur ist. Die verschiedenen Theorieen unterscheiden sich nur dadurch, dass sie entweder Uebergang in isomere Modificationen oder in andere Molecularcomplexe, oder in Ionen, oder endlich in Ionen und Electronen annehmen, und entsprechend den Widerstand rein mechanisch oder electrisch definiren.

Man wird zugeben können, dass so in den gröbsten Umrissen ein Bild gefunden ist, welches auf die Vorgänge angewandt werden kann. Versucht man aber im Einzelnen, sich mit Hülfe dieses Bildes Rechenschaft von den Erscheinungen zu geben, so stösst man überall auf Schwierigkeiten; z. B. scheint mir die Wirkung des ultrarothen Lichtes nach der Electronentheorie nicht verständlich zu sein. Namentlich aber fehlt es noch durchaus an einer eingehenden Prüfung der Consequenzen der Theorieen, insbesondere auch an quantitativen Versuchen; die wenigen, welche bisher vorliegen, z. B. über die Gesetze des Abklingens, bestätigen die Theorie nur mangelhaft.[3])

Im Anschluss an die Besprechung der Theorie seien noch zwei Beobachtungsreihen erwähnt.

Dolbear[4]) findet, dass wenn man ein zur Kathodophosphorescenz hergerichtetes Crookes'sches Rohr, z. B. mit seltenen Erden, in ein starkes Magnetfeld bringt, die Phosphorescenz sofort aufhört. Der mir allein zugängliche Auszug in den Fortschritten der Physik lässt nicht erkennen, wie der Versuch ausgeführt ist, und ob der Autor ihn deutet. Wahrscheinlich beruht das Resultat darauf, dass die Kathodenstrahlen im Magnetfeld abgelenkt werden, und nicht mehr auf den Phosphor treffen. Später untersucht Hemptinne[5]),

1) P. de Heen, Le phénomène de la phosphorescence et la genèse de la matière. Bull. . Belge 1904. p. 1149—1157.

2) Während des Druckes sind noch einige Abhandlungen erschienen: J. de Kowalski, l. Mag. (6) **13**. p. 622—626 (1907); J. de Kowalski et C. Garnier, C. R. 144. p. 836— (1907). Sie erhalten kaum Neues. — L. Bruninghaus, C. R. 144. p. 1040—1042 (1907) ıbt zu finden, dass bei Mischungen von *Mn* mit verschiedenen *Ca*-Salzen die Lage des :imums der Phosphorescenz in einer Beziehung zum Moleculargewicht des Salzes stehe.

3) Siehe z. B. E. L. Nichols und E. Merritt, Phys. Rev. **23**. p. 37—54 (1906).

4) A. Dolbear, Die Fluorescenz- und Phosphorescenzerscheinungen. Electrot. Zs. **11**. :78 (1890).* Fortschr. d. Phys. **46**, 2. p. 92 (1890).

5) A. de Hemptinne, Le magnétisme exerce-t-il une action sur l'intensité de la ›phorescence? Bull. acc. Belg. Classe de sc. 1900. p. 356—359.

ob das Magnetfeld einen Einfluss auf die Phosphorescenz hervorbringe; er meint, man könne schnelleres Abklingen erwarten, findet aber gar keine Wirkung. Dagegen giebt Gutton[1]) an, ein nicht constantes Magnetfeld erhöhe die Helligkeit des Calciumsulfids, was Hemptinne[2]) nicht bestätigen kann.

570. Die zweite Frage betrifft die Polarisation des Phosphorescenzlichtes. Die erste Angabe darüber macht Dove[3]): er findet, dass selbst bei Erregung mit polarisirtem Licht das Phosphorescenzlicht natürliches sei. Er hat indessen nur künstliche Phosphore untersucht, welche unkrystallinisch sind. Krystalle unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen im Vacuum beobachtet zuerst Maskelyne[4]), und hier findet sich in einigen Fällen Polarisation; z. B. bei Smaragd, bei Saphir, bei Rubin, bei Zircon und Zinnstein. Die Versuche werden dann von Pochettino[5]) fortgesetzt; auch er findet bei einer ganzen Reihe von Krystallen polarisirtes Phosphorescenzlicht, eventuell auch Dichroismus (z. B. bei Zircon), bei anderen aber nicht. Auch bei künstlich doppeltbrechend gemachten Körpern, z. B. bei gepresstem Glas, ist das Phosphorescenzlicht polarisirt.

Endlich hat auch Schmidt[6]) die Polarisation des Phosphorescenzlichtes im Zusammenhang mit der des Fluorescenzlichtes untersucht. Er findet niemals Polarisation des Fluorescenzlichtes bei Gasen und Flüssigkeiten, oft bei Krystallen. In allen diesen Fällen ist auch das Phosphorescenzlicht polarisirt, ebenso das bei Thermophosphorescenz. Auch gepresste Gläser zeigen dies.[7]) Zur Erklärung wird angenommen, dass entweder die Erregung, — der Zerfall in Ionen, — nach einer Richtung im Krystall leichter vor sich gehe, oder dass die Schwingungen bei der Wiedervereinigung in einer Richtung stärker gedämpft seien. — Es wäre hier auch noch eine Abhandlung von Sohncke[8]) zu erwähnen.

ZEHNTER ABSCHNITT.

Verzeichniss ausgewählter Stoffe.

571. Ueber eine Unzahl phosphorescirender Stoffe ist auf den vorhergehenden Seiten berichtet worden, wobei aber je nach dem Abschnitt, in welchem der betreffende Körper erwähnt wurde, nur die eine oder andere

1) C. Gutton, Action des champs magnétiques sur les sources lumineuses peu intenses. J. de phys. (4) **3**. p. 341—345 (1904).

2) A. de Hemptinne, A propros de l'action du magnétisme sur la phosphorescence. C. R. **138**. p. 754—755 (1904).

3) H. W. Dove, Ueber Phosphorescenz durch Bestrahlung von polarisirtem Licht. Berl. Ber. 1861. p. 272.

4) Siehe W. Crookes, Phil. Trans. **170**, II. p. 641—662 (1879). Siehe p. 659 ff.

5) A. Pochettino, Sulla cathodo-luminescenza dei cristalli. Nuovo Cim. (5) **8**. p. 438 bis 445 (1904).

6) G. C. Schmidt, Polarisirte Fluorescenz. Wiedem. Ann. **60**. p. 740—754 (1897).

7) Diese Angabe wird später widerrufen: Wiedem. Ann. **68**. p. 779—782 (1899).

8) L. Sohncke, Polarisirte Fluorescenz: ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper. Münch. Sitzber. **26**. (1896); Wiedem. Ann. **58**. p. 416—454 (1896). — Vgl. auch H. Becquerel, C. R. **144**. p. 671—677 (1907.)

rregungsart berücksichtigt wurde. Es scheint daher nützlich, über einige ;offe, von denen vielerlei Mittheilungen vorliegen, eine Zusammenstellung zu ben, um dem Benutzer des Buches die Orientirung über solche oft ge- auchten Körper zu erleichtern. Dass ein Verzeichniss aller Körper, bei lchen Phosphorescenz beobachtet wurde, unthunlich ist, habe ich schon hrfach erwähnt: die Zahl derer, welche unter irgend welchen Bedingungen cht zeigen können, ist ungeheuer gross, so dass sich jeder Beobachter liesslich doch auf wenige Beispiele, die ihm grade zu Handen kamen, be- ränken musste. Das Verzeichniss würde also ganz unvollständig werden. dererseits würde es aber viel zu viele Körper aufführen müssen, solche, an und für sich gar nicht phosphoresciren, sondern das nur durch zu- ig vorhandene Verunreinigungen thaten. Da die Verunreinigungen aber ht bekannt sind, hat die Aufführung der Körper keinen Zweck.

So will ich mich in dieser Liste auf einige wenige, namentlich un- anische Körper beschränken, zum Theil unter Hinweis auf die vorigen ten.

tit, ein Calciumphosphat, wird zuerst von Heinrich[1]) erwähnt, der Thermo- und Tribophosphorescenz findet, keine Phosphorescenz. Letztere und das Spectrum bespricht E. Becquerel[2]). Endlich spricht Le Bon[3]) von der Thermophosphorescenz, die sehr stark sei; sie beginnt bei Er- wärmen auf 51°, hält bei Erwärmen auf 225° eine Stunde an.

main'sche Leuchtfarbe. Um das Jahr 1870 erschien dieses Product im Handel und fand vielfache practische Verwendung. Es besteht aus Calciumsulfid mit Metallzusätzen, und zwar besonders *Bi*, doch werden auch andere Metalle absichtlich oder unabsichtlich gegenwärtig gewesen sein. Der zweite künstliche Phosphor, der von Balduin entdeckt wurde, ist damit im Wesentlichen identisch, ebenso der Canton'sche Phosphor aus Austerschalen. Diese Calciumsulfidphosphore gehören zu den am längsten nachleuchtenden. Die Balmain'sche Leuchtfarbe zeigt Photo-, Kathodo-, Thermophosphorescenz. Kann[4]) giebt an, der belichtete sowie der unbelichtete Phosphor sende unsichtbare Strahlen aus, welche durch Papier hindurch photographische Platten schwärzen. Es wird sich wohl sicher um eine chemische Wirkung handeln; die Sulfide werden durch feuchte Luft langsam zersetzt, und ein gasförmiges Zersetzungsproduct kann vielleicht durch Papier hindurch wirken.

Eine der ersten spectroscopischen Angaben macht Abney[5]): Das Phosphorescenzlicht enthalte die Wellen von B bis E und von F bis G; es werde erregt durch die Strahlen von $F\,{}^1\!/_2\,G$ bis H_2. Ausgelöscht

1) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz, Nürnberg 1811—1820, p. 20, 146, 502.

2) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 87. (1859).

3) G. Le Bon, Revue scientif. (4) **14**. p. 289—305, 327—341 (1900).

4) L. Kann, Radiation phenomena of the Balmain luminous paint. Physic. Rev. **8**. —251 (1899).

5) W. de W. Abney, Phil. Mag. (5) **13**. p. 212—214 (1882).

werde das Licht durch ultrarothe Strahlen, die die doppelte Wellenlänge der erregenden haben. Genauere Angaben über Erregung und Auslöschung macht Dahms (s. p. 789). Da Balmain'sche Leuchtfarbe kein bestimmt definirter Körper ist, lohnt ein näheres Eingehen auf die spectralen Verhältnisse nicht. Man vergleiche die Arbeiten von Lenard und Klatt über die Calciumphosphore p. 774ff.

Bernstein. Wall[1]) giebt zuerst an, derselbe leuchte gerieben; vermuthlich hat es sich nur um electrische Funken gehandelt. Wilson[2]) findet, er thermophosphorescire roth; auch Heinrich[3]) erwähnt Thermophosphorescenz und Photophosphorescenz, dagegen findet er keine Tribophosphorescenz. Nach Kortum wird er durch Funkenlicht nicht erregt.

Blende, Zinkblende, Hexagonale Blende, Sidot'sche Blende. Dieser wichtige Phosphor kommt in der Natur vor, zeigt dann sehr verschiedenes Verhalten für Phosphorescenz. Die ältesten Beobachtungen stammen von Hofmann p. 618. Künstlich ist er zuerst von St. Claire-Deville und Troost hergestellt, dann von Sidot und Henry (vgl. p. 751). Ueber die Frage, ob das Zinksulfid ganz rein phosphorescirt, oder ob wie bei den Erdalcaliphosphoren Metallzusätze nöthig sind, herrschen verschiedene Ansichten. Verneuil kann keine Verunreinigung finden, auch Lenard und Klatt meinen, der Körper sei rein, während Andere die Nothwendigkeit von Metallzusätzen (*Cu*, *Mn*) betonen (vergl. p. 751). Für letztere Annahme spricht sehr entschieden die verschiedenartige Phosphorescenz des natürlichen und künstlichen Productes.[4]) Die Blende zeigt alle Arten von Phosphorescenz: beim Belichten, beim Erwärmen, unter Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen, beim Kratzen, Drücken.[5]) Zur Triboluminescenz wird man auch das Scintilliren rechnen müssen (siehe p. 685.) Daneben sind noch eigenthümliche Erregungsarten vorhanden: Baumhauer findet, Sidotblende leuchte, wenn man sie anhaucht, oder Wasserdampf dagegen strömen lasse; ebenso wirke aber auch kaltes oder heisses Wasser. Das sieht so aus, als ob nur das Wasser wirkte, Chemiluminescenz vorläge. Seddig[6]) findet, die Blende leuchte beim Abkühlen, Schenck und Mihr sehen, dass Ozon Leuchten erregt, wobei das Sulfid sich in Sulfat umwandelt. Das Phosphorescenzlicht enthält Grün und

1) Wall, Phil. Trans. Abridg. **4**, 2. p. 275—278 (1721).

2) B. Wilson, A series of experiments relating to phosphori . . . London 1775.

3) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz . . . Nürnberg 1811—1820. Siehe p. 26, 175, 504.

4) Siehe z. B.: E. Becquerel, C. R. **63**. p. 142—146 (1866); H. Grüne, Ber. chem. Ges. **37**, 3. p. 3076—3077 (1904).

5) Siehe z. B. W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **42**. p. 111—131 (1887); H. Becquerel, C. R. **137**. p. 629—634 (1903); R. Schenck und F. Mihr, Ber. chem. Ges. **37**, 3. p. 3464 bis 3467 (1904); K. A. Hofmann und W. Duca, Ber. chem. Ges. **37**, 3. p. 3407—3411 (1904); H. Baumhauer, Physik. Zs. **5**. p. 289 (1904); W. G. Levison, Fortschr. **60**, 2. p. 559 (1904).

6) M. Seddig, Zs. f. wiss. Photogr. **2**. p. 292—294 (1904).

Blau; das blaue Licht klingt schnell ab, das grüne hält lange an.[1] Eine genauere Untersuchung der erregenden Strahlen, der auslöschenden Strahlen, des erregten Spectrums liefert Dahms[2]) und Nichols und Merrit[3]), welche auch das Abklingungsgesetz untersuchen. Das langsame Anklingen besprechen Wiedemann und Schmidt[4]), das Auslöschen auch Le Bon[5]). Das Auslöschen soll ohne vorheriges Anfachen auftreten.

ininsalze. Nach Landerer[6]) leuchtet Chininsulfat auf 40°—50° erwärmt, wenn man es mit einem Glasstab rührt, Baldriansaures Chinin auch ohne Erwärmung. Wiedemann und Schmidt[7]) beobachten Kathodophosphorescenz. Le Bon[8]) findet, beim Erwärmen von Chininsulfat auf 150° entstehe Licht, welches einige Minuten andauert, Abkühlen bringe Licht hervor, welches eine viertel Stunde andaure, durch Anhauchen verstärkt werde. Die Wirkung beruhe auf Dehydratation und Hydratation, die Strahlen sollen ein Electroscop entladen. Das Entstehen von Licht und Ionisirung der Luft bestätigten Gates[9]) und Kalähne.[10]) Das Leuchten beim Erwärmen hat übrigens schon E. Becquerel[11]) angegeben.

lorophan hat zahlreiche Publicationen hervorgerufen. In wie weit sich unter den älteren Angaben über phosphorus smaragdinus, phosphorus metallorum u. s. w. (vergl. p. 664) solche befinden, die sich auf Chlorophan beziehen, ist unbekannt. Heinrich[12]), findet bei ihm Photophosphorescenz. Sehr ausführlich bespricht Grotthuss die Thermophosphorescenz (p. 637), dann findet Pearsall[13]) dass Funken erregen. In neuester Zeit erwähnt Levison[14]) die Tribophosphorescenz. Ueber das merkwürdige und sehr veränderliche discontinuirliche Spectrum ist ausführlich berichtet (p. 768 ff.), ebenso, dass Urbain den Ursprung des Spectrums auf seltene Erden zurückgeführt hat.

und. Dessen Tribophosphorescenz mit rothem Licht erwähnt Bournon[15]), Becquerel[16]) beschreibt das discontinuirliche Spectrum, dass von Chrom-

1) E. Becquerel, C. R. **63**. p. 142—146 (1866); W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **42**. 1—131 (1887).
2) A. Dahms, Drude's Ann. **13**. p. 425—463 (1904).
3) E. L. Nichols und E. Merritt, Physic. Rev. **21**. p. 247—259 (1905); **22**. p. 279 93 (1906).
4) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **54**. p. 604—625 (1895).
5) G. Le Bon, Revue scientif. (4) **11**. p. 161—167 (1899).
6) X. Landerer, Chem. Centrbl. (3) **8**. p. 541 (1877).
7) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **56**. p. 18—26 (1895).
8) G. Le Bon, Revue scientif. (4) **13**. p. 449—458 (1900).
9) F. C. Gates, Physic. Rev. **18**. p. 135—145 (1904).
10) A. Kalähne, Drude's Ann. **18**. p. 450—472 (1905).
11) E. Becquerel, La Lumière, T. **1**. p. 48 (1867). Siehe auch Ann. chim. et phys. . p. 89; **57**. p. 48 (1859).
12) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz. p. 22.
13) Th. J. Pearsall, Pogg. Ann. **20**. p. 252—260 (1830).
14) W. G. Levison, Science (2) **19**. p. 826—827 (1904). Fortschr. **60**, 2. p. 559 (1904).
15) Count de Bournon, Phil. Trans. 1802, **II**. p. 248.
16) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 59 (1859); **62**. p. 88 ff. (1861).

Verunreinigungen herrührt. Daher verhalten sich verschiedene Exemplare sehr verschieden. Bei höherer Temperatur verschwindet die Photophosphorescenz. Auch Levison[1]) beobachtete Tribophosphorescenz.

Diamant. Die erste zuverlässige Nachricht über Photo-, Thermo- und Tribophosphorescenz des Diamants giebt Boyle (vergl. p. 606). Dann folgt Wall[2]), welcher sagt, jeder geriebene Diamant leuchte, zeige dasselbe Licht auch nach Bestrahlung mit Sonnenlicht. Du Fay[3]) findet auch bei einzelnen Diamanten Photo-, Thermo- und Tribophosphorescenz. Namentlich gelbe waren wirksam, photophosphorescirten stark für zwölf Minuten. — Beccari bemerkt zufällig, dass sein Ringstein phosphorescirt (vgl. p. 615). Auch Wallerius[4]) führt die Diamanten unter den photophosphorescirenden Körpern auf. Sehr eingehend beschäftigt sich mit ihnen Grosser[5]). Nur einzelne photophosphoresciren durch Wärme und Licht, namentlich blaues, sie leuchten auch im Vacuum. Er behauptet durch Glühen mit Borax einen Diamant phosphorescirend gemacht zu haben. — Wedgwood[6]) beobachtet Thermophosphorescenz, weisses Licht.

Nach Daubuisson[7]) soll Werner die Phosphorescenzfähigkeit bestritten haben, wogegen M. L. P.[8]) wieder bei einzelnen Tribophosphorescenz beobachtet. Dessaignes[9]) findet Photo- und Tribophosphorescenz bei einzelnen Steinen. Durch wiederholte Schläge und Verletzung der Kanten können nicht leuchtende phosphorescirend gemacht werden. Pl. Heinrich[10]) beobachtet Photophosphorescenz, die bis über eine Stunde anhält, aber nur durch blaues Licht hervorgerufen wird. Auch Funken erregen. Das Leuchten hält auch in Wasser und verschiedenen Gasen an. Während nur einige, die sich äusserlich durch nichts auszeichnen, photophosphoresciren, thermophosphoresciren alle. — Pearsall[11]) erregt durch Funken; dabei färbten sich die Steine, verlören die Farbe durch Erhitzen wieder. Riess[12]) findet, dass rothes Licht die Phosphorescenz auslöscht. Gladstone[13]) bemerkt, dass die Diamanten, welche durch Sonnenlicht erregt werden, es auch durch das Licht der Quecksilber-

1) W. G. Levison, Fortschr. **60**, 2. p. 559 (1904).
2) Wall, Phil. Trans. Abridg. **4**, 2. p. 275—278 (1721).
3) Du Fay, Hist. acad. roy. de sc. Paris 1735, Mém. p. 347—372.
4) J. G. Wallerius, Mineralogie, Berlin 1750.
5) M. de Grosser, Phosphorescentia adamantum ... Wien 1777.
6) Th. Wedgwood, Phil. Trans, 1792. p. 28—47.
7) J. F. Daubuisson, Delamétherie. J. de phys. **54**. p. 414—420 (1802).
8) M. L. P. ibid. **55**. p. 60—61 (1802).
9) J. Ph. Dessaignes, ibid. **74**. p. 101—120, 173—193 (1812).
10) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz. Nürnberg 1811—1820. Siehe p. 24, 91, 149.
11) Th. J. Pearsall, Pogg. Ann. **20**. p. 252—260 (1830).
12) P. Riess, Pogg. Ann **64**. p. 334—335 (1845).
13) J. H. Gladstone, Rep. Brit. Ass. 1859, Not. u. Abstr. p. 69. Siehe auch: Chem. News **86**., p. 176 (1902).

bogenlampe werden; aber im ersten Fall ist das Licht blau, im zweiten grünlich weiss. Lange Sonnenbestrahlung schwäche das Phosphorescenzvermögen. Schneider[1]) findet Tribophosphorescenz. — E. Bequerel[2]) findet, dass der Diamant zwei Arten von Licht aussende, blaues, welches schnell abklingt, und gelbgrünes, welches lange anhält. Während der Bestrahlung ist daher das Licht bläulich-weiss, nach ihrem Aufhören grünlich. Ausführlicher kommt er später[3]) auf die Diamanten. Alle phosphoresciren unter Funkenlicht. Das Spectrum besteht aus zwei breiten Bändern (vgl. p. 762). Noch später[4]) studirt er den Diamant für das Abklingen u. s. w.

Crookes[5]) sieht das Phosphoresciren unter Kathodenstrahlen: die aus Südafrika leuchten meist blau, die andern in allen möglichen Farben. Edwards[6]) konstatirt wieder Phosphorescenz durch Sonne und electrisches Licht. Kunz[7]) giebt an, die bläulich-weissen Diamanten phosphorescirten durch Sonnenlicht, alle beim Reiben; später[8]) meint er, die Phosphorescenz beruhe auf Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs, den er Tiffanyit nennt. Le Bon[9]) sagt, die brasilianischen Diamanten, namentlich von Bahia, photophosphoresciren alle, die vom Kap nicht oder sehr schwach. Das Licht dauert eine halbe Stunde; dann ist noch unsichtbare Phosphorescenz vorhanden, die ewig andauert. Bei Erhitzen auf 200° wird dies Licht frei, ist eine Stunde sichtbar. — Belichtet man den Diamant dann, so verhält er sich wieder, wie anfangs. Auch wenn man Diamanten 60 Stunden lang auf 600° erhitzt, ändert sich diese Fähigkeit nicht, im Gegensatz zum Flussspath, der dann alle Phosphorescenzfähigkeit verloren hat. Landrin habe in seinem Dictionnaire de minéralogie behauptet, nur geschliffene Diamanten phosphorescirten, nicht rohe, während es bei Flussspath umgekehrt sei. Beides sei falsch.

Marckwald[10]) bemerkt, dass radioactives Polonium Diamanten erregt.

Rosenheim[11]) bestätigt das. Kunz- und Baskerville[12]) und Crookes[13]) besprechen die Wirkung von Röntgen-, Kathoden- und Radium-

1) J. Schneider, Pogg. Ann. **96**. p. 282—287 (1855).

2) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 89 ff. (1859).

3) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 62 ff. (1859).

4) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **62**. p. 57 ff. (1861). — Siehe auch noch C. R. **63**. p. 142—146 (1866).

5) W. Crookes, Phil. Trans. **170**, II. p. 641—662 (1879).

6) A. M. Edwards, La Nature **12**. p. 383—384 (1884)*; Beibl. **8**. p. 511 (1884).

7) G. F. Kunz, Trans. New-York Acad. **10**. p. 50 (1891)*; Fortschr. **47**, 2. p. 100 (1891).

8) G. F. Kunz, Trans. New-York Acad. **14**. p. 260 (1894)*; Fortschr. **51**, 2. p. 100 (1895).

9) G. Le Bon, Revue scientif. (4) **14**. p. 289—305, 327—341 (1900).

10) Marckwald, Chemiker Ztg. **26**. p. 895.

11) O. Rosenheim, Chem. News **86**. p. 247 (1902).

12) G. F. Kunz und Ch Baskerville, Chem. News **89**. p. 1—6 (1904).

13) Sir W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **74**. p. 47—49 (1905).

strahlen und die dabei eintretenden Aenderungen der Diamanten. Die Färbung besprechen auch Chaumet[1]) und Miethe[2]).

Eis. Kortum[3]) giebt an, Eis phosphorescire unter Funken. Gillet-Laumont[4]) und Weber[5]) versichern, bei Treibeis Licht gesehen zu haben, also Tribophosphorescenz. Pl. Heinrich[6]) kann solche nicht erhalten, wohl aber Phosphorescenz. Auch Ghaye[7]) sieht phosphorescirenden Schnee. Precht[8]) findet Tribophosphorescenz bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Flussspath. Falls Helmont unter silex Flussspath verstand, ist dies der Körper, an welchem zuerst Phosphorescenz beobachtet wurde. (Vergl. p. 604). Dann aber ist er wegen seiner Thermophosphorescenz aufgefallen und unter verschiedenen Namen immer von neuem beschrieben worden. Hooke (wohl gegen 1677) spricht von phosphorus metallorum, Kirchmajer, Elsholtz, Oldenburg von phosphorus smaragdinus; Homberg benennt ihn gar nicht, Southwell nennt ihn Lapis smaragdi mineralis oder phosphorus metallorum, Hoffmann spricht von lapides malactites, Leibnitz endlich giebt den richtigen Namen. Aber 1724 spricht wieder Du Fay von einem „Berner Stein“, Beccari von phosphorus smaragdinus, usw. Die Thermophosphorescenz wird weiter erwähnt von Delius, der auch Tribophosphorescenz findet, von Pott, Marggraf, Wilson, Macquer, Pallas, Wedgwood, Crell, später von Davy, Hauy, Grotthuss, Brewster und Anderen. (Vergl. den Abschnitt 1 dieses Kapitels). Bei diesen Versuchen hat sich ergeben, dass der geglühte Flussspath oft seine Farbe ändert, nicht mehr phosphorescirt; Scheele[9]) versucht vergeblich eine chemische Aenderung nachzuweisen.

Heinrich[10]) beobachtet ausgezeichnete Photophosphorescenz, sehr gute Thermophosphorescenz, die schon bei 50° R. beginnt, schwache Tribophosphorescenz. Dessaignes, ebenso Pearsall finden, dass Funken den erhitzten Flussspath wieder thermophosphorescirend machen.

Die Erregung durch Röntgenstrahlen untersuchen Winkelmann und Straubel[11]) und Burbank[12]), die durch Radium Becquerel[13]). — Die Frage nach Verunreinigungen, welche die Phosphorescenz bedingen

---

1) Chaumet, C. R. **134**. p. 1139—1140 (1902).
2) A. Miethe, Drude's Ann. **19**. p. 633—638 (1906).
3) K. Kortum, Lichtenberg-Voigt Magaz. **9**, 2. 1—44 (1794).
4) Gillet-Laumont, Rozier Observ. s. l. phys. **11**. p. 101 (nach Pl. Heinrich)*.
5) J. Weber, Gilbert Ann. **11**. p. 351—353 (1802).
6) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz. Nürnberg 1811—1820, p. 83 und 482.
7) M. Ghaye, Bull. acc. Belg. **23**, 1. p. 256—257 (1856).
8) J. Precht, Physik. Zs. **3**. p. 457—459 (1902).
9) C. W. Scheele, Crell chem. J. **2**. p. 192—203 (1799).
10) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz. Nürnberg 1811—1820. Siehe p. 21, 143, 502.
11) A. Winkelmann und R. Straubel, Wiedem. Ann. **59**. p. 324—345 (1896).
12) J. E. Burbank. Amer. J. (4) **5**. p. 53—54 (1898).
13) H. Becquerel, C. R. **129**. p. 912—917 (1899).

können, ist von Wyrouboff[1]), Forster[2]), Thomson[3]), Berthelot[4]), Urbain[5]), Humphreys[6]) erörtert worden. E. Becquerel[7]) beschäftigt sich zuerst mit dem Spectrum. Die genaueren Untersuchungen von ihm, Kindt, Hagenbach, Liveing, H. Becquerel, Dahms, Morse, Watteville, Urbain sind ausführlich besprochen worden (vergl. pag. 768ff.). Dabei hat sich gezeigt, dass das discontinuirliche Spectrum von seltenen Erden herrührt, die in verschiedenen Exemplaren wahrscheinlich verschieden vertheilt sind. Ob die continuirlichen Bänder, namentlich das im Grün, von etwas anderem herrührt, etwa von *Mn*, und wodurch die verschiedene Farbe der Flussspathe bedingt ist, ist nicht bekannt.

Die Wirkung langer Wellen hat Dahms[8]) untersucht. Die Abklingungsgeschwindigkeit hat E. Becquerel[9]) gemessen. Weitere Bemerkungen über Flussspath siehe bei Draper[10]), Le Bon[11]), Lenard und Klatt (vergl. pag. 669.)

Glas. Bei Glas ist Phosphorescenz zuerst als Tribophosphorescenz beobachtet worden von Hauksbee, Pott, Razumowski, Wedgwood u. A., wobei es indessen zweifelhaft bleibt, ob überhaupt Phosphorescenz vorlag, oder ob es sich um hohe Erhitzung oder electrisches Licht handelt. Photophosphorescenz unter Sonnenstrahlen erwähnt Dessaignes[12]) bei stark erhitztem Glase, Heinrich[13]) erwähnt nur Thermophosphorescenz. E. Becquerel[14]) beobachtet im Phosphoroscop grünes Licht von G bis $G\,{}^1/_2\,H$, erregt durch die Strahlen von Grün bis H; später findet er[15]) von verschiedenen Glassorten verschiedenfarbiges Licht zwischen Roth und Grün.

In späterer Zeit ist fast ausschliesslich die Kathodophosphorescenz beobachtet worden, die meist grün bei deutschem, blau bei englischem bleihaltigem Glase ist. Ich nenne: Goldstein[16]), Crookes[17]), E. Wiede-

1) G. Wyrouboff, J. f. pract. Chem. **100**. p. 58—62 (1867).
2) A. Forster, Pogg. Ann. **143**. p. 658—660 (1871).
3) J. Thomson, Zs. f. physik. Chem. **25**. p. 112—114 (1898).
4) M. P. E. Berthelot, C. R. **143**. p. 477—488 (1906).
5) G. Urbain, C. R. **143**. p. 825—827 (1906).
6) W. J. Humphreys, Astrophys. J. **20**. p. 266—273 (1904).
7) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 79 (1859).
8) A. Dahms, Drude's Ann. **13**. p. 425—463 (1904).
9) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **62**. p. 42 (1861).
10) J. W. Draper, Phil. Mag. (4) **1**. p. 81—100 (1851).
11) G. Le Bon, Revue scientif. (4) **14**. p. 289—305, 327—341 (1900).
12) J. Ph. Dessaignes, Delamétherie. J. d. phys. **71**. p. 355—361 (1810).
13) Pl. Heinrich, Phosphorescenz, p. 153.
14) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 87 (1859).
15) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 100 (1859).
16) E. Goldstein, Berl. Ber. 1876. p. 279—295.
17) W. Crookes, Phil. Trans. **170**, 1. p. 135—164 (1879).

mann[1]), Wiedemann und Ebert[2]), Wiedemann und Schmidt[3]). Nach der Bestrahlung thermoluminesciren die Gläser auch stark. — Micheli[4]) findet, dass die Phosphorescenz des Glases wenig durch die Temperatur beeinflusst werde. Gläser, die *As* oder *Ni* enthalten, phosphoresciren nicht. — Gläser sind jedenfalls als feste Lösungen aufzufassen.

Kreide. Wie mehr oder weniger alle Kalkverbindungen zeigt auch Kreide Thermo- und Tribophosphorescenz, wie von vielen der älteren Beobachter angegeben ist. Auch schwache Photophosphorescenz ist gesehen[5]): Kräftig roth ist die Kathodophosphorescenz[6]), und so wird Kreide vielfach benutzt, um den Ort des Auffallens von Kathodenstrahlen in evacuirten Röhren erkennbar zu machen.

Pectolith zeigt nach Levison[7]) Tribophosphorescenz, nach Kunz und Baskerville[8]) gute Phosphorescenz.

Phosphorpentoxyd phosphorescirt nach Ebert und Hoffmann[9]) unter kurzen Wellenlängen, giebt ein continuirliches Spectrum, dessen Maximum bei 530 liegt. Bei tiefer Temperatur wird die Phosphorescenz stärker. Kathoden-, Röntgen-, Radiumstrahlen erregen nicht.

Platincyanüre. Die Doppelverbindung mit *K* bespricht zuerst Becquerel[10]). Er findet im Phosphoroscope grünlich-weisses Licht, welches durch die Strahlen zwischen *E* und *G* $^1/_2$ *H* erregt wird. Da das Salz blau fluorescirt, so nimmt Becquerel an, dass schneller abklingendes blaues Licht durch kürzere Wellen erregt wird. Später bespricht er[11]) mehrere der Doppelsalze. Goldstein[12]) beobachtet Kathodophosphorescenz, Wiedemann[13]) bespricht die dabei auftretenden Farbenänderungen. — Dewar[14]) giebt an, dass bei tiefer Temperatur die Phosphorescenz sehr kräftig werde.

Quarz. Du Fay[15]) findet bei Quarz Tribo- und Thermophosphorescenz, keine Phosphorescenz, Delius[16]) Tribo-, Pott[17]) und Wedgwood[18]) Thermophosphorescenz.

---

1) E. Wiedemann, Wiedem. Anm. **38**. p. 488—489 (1889).
2) E. Wiedemann und H. Ebert, Sitzber. d. phys.-med. Soc. Erlangen 1891, p. 26.
3) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **54**. p. 604—625 (1895).
4) F. J. Micheli, Arch. sc. phys. et nat. (4) **12**. p. 5—34 (1901).
5) Siehe z. B. E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 10 (1859).
6) Siehe z. B. H. Ebert und E. Wiedemann, Wiedem Ann. **50**. p. 221—254 (1893).
7) W. G. Levison, Fortschr. **60**, 2. p. 559 (1904).
8) G. F. Kunz und Ch. Baskerville, Chem. News **89**. p. 1—6 (1904).
9) H. Ebert und B. Hoffmann, Zs. f. physik. Chem. **34**. p. 80—86 (1900).
10) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 87 und 90 (1859).
11) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 104 ff. (1859).
12) E. Goldstein, Wien. Ber. **80**. II. p. 151—156 (1879).
13) E. Wiedemann, Wiedem. Ann. **9**. p. 157—160 (1880).
14) J. Dewar, Chem. News **70**. p. 252—253 (1894).
15) Ch. Fr. Du Fay, Hist. de l'acad. roy. de Paris p. l'a. 1735. Mém. p. 347—372 (1738).
16) H. F. Delius, Crell Neues chem. Arch. **3**. p. 265—267 (1785).
17) J. H. Pott, Chymische Untersuchungen 1757.
18) Th. Wedgwood, Phil. Trans. 1792. p. 28—47.

Heinrich[1]) sagt, die Photo- und Tribo-Phosphorescenz seien schwach, Thermophosphorescenz gut, doch sehr verschieden je nach dem Ursprung des Quarzes.

Kortum[2]) findet schwache Erregung durch Funken, Becquerel[3]) keine durch Licht. Levison[4]) sieht glänzende gelbe Tribophosphorescenz.

Rubin. Nach Du Fay[5]) geben einige Rubine Thermophosphorescenz, alle Tribophosphorescenz, ebenso nach Wedgwood[6]). Heinrich[7]) beobachtet Thermophosphorescenz, Pearsall[8]) keine Erregung durch Funken. Becquerel[9]) bespricht das discontinuirliche Spectrum, führt dann[10]) Intensitätsmessungen am Rubin aus. Crookes[11]) findet die Kathodophosphorescenz, deren Licht nach Maskelyne schwach polarisirt ist. — Dass das Spectrum nur von Chrom herrührt, hat die umfangreiche Disscusion zwischen Lecoq und Crookes gezeigt. — Levison[4]) erwähnt karminrothe Tribophosphorescenz.

Saphir zeigt nach Becquerel[9]) dasselbe Spectrum im Phosphoroscop wie Rubin. Nach Heinrich[7]) ist Thermophosphorescenz vorhanden, nach Crookes[11]) blaugraue, polarisirte Kathophosphorescenz.

Spinell. Das discontinuirliche Spectrum dieses Magnesiumaluminates im Phosphoroscop beschreibt und zeichnet Becquerel[9]). Lecoq[12]) sieht bei Kathodophosphorescenz eine grüne und rothe Bande, die rothe stamme von Chromzusatz. Crookes[13]) beschreibt das Spectrum genauer: 7096—7055 schwach, unscharf; 7017—6942 ebenso; 6857 scharf; 6798—6707 schwach, unscharf; 6683—6668 ebenso; 6598—6555; 6534—6454; Band von 5541 bis Violett, Max. bei 5234. — Thermophosphorescenz hat Heinrich[7]) beobachtet.

Strontianit phosphorescirt unter Röntgenstrahlen schwach[14]), in ultraviolettem Licht stark[15]).

---

1) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz. Nürnberg 1811—1820, p. 23, 152, 505.
2) K. Kortum, Lichtenberg-Voigt Magaz. **9**, 2. p. 1—44 (1794).
3) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 49 (1859).
4) Siehe p. 833 Anm. 7.
5) Ch. Fr. Du Fay, Hist. de l'acad. roy. Paris, p. l'a. 1724. p. 58—61 (1826); ibid. p. l'a. 1735, Mém. p. 347—372 (1738).
6) Siehe p. 833 Anm. 18.
7) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz, p. 151.
8) Th. J. Pearsall, Pogg. Ann. **20**. p. 262—260 (1830).
9) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 51 ff. (1859).
10) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **62**. p. 27, 48 (1861).
11) W. Crookes, Phil. Trans. **170**, II. p. 641—662 (1879).
12) Lecoq de Boisbaudran, C. R. **105**. p. 261—262 (1887).
13) W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **42**. p. 25—31 (1887).
14) A. Winkelmann und R. Straubel, Wiedem. Ann. **59**. p. 324—345 (1896).
15) G. F. Kunz und Ch. Baskerville, Chem. News **89**. p. 1—6 (1904).

Thonerde, Aluminia. Nach den älteren Beobachtern phosphorescirt Thonerde und ihre Verbindungen nur schwach bei allen Arten der Anregung[1]). Erst Becquerel[2]) findet ein discontinuirliches Spectrum im Phosphoroscop, bemerkt dann[3]), dass dessen Intensität mit dem Gehalt an Chrom, zu wachsen scheine. Dann beobachtet Crookes[4]) dasselbe Spectrum unter Kathodenstrahlen. — 1886 nimmt Lecoq die Frage nach dem Ursprung dieses Spectrums auf; zahlreiche Publicationen von ihm E. Becquerel und Crookes[5]) führen zu dem Schluss, dass das Spectrum nur von Chrom herrühre, reinste Thonerde nur blaugrünes schwaches Licht aussende, aber der Zusatz von ein Fünfzigtausendstel Chrom die rothen Linien hervorrufe. — Dass reines Aluminiumoxyd nicht phosphorescirt, finden später auch Arnold[6]) und Schmidt[7]). — Ueber das Spectrum sehr hoch erhitzter Thonerde siehe pag. 803.

Topas ist auch in älterer Zeit oft untersucht worden; Du Fay[8]) sieht Thermophosphorescenz, Delius[9]) und Pott[10]) Tribophosphorescenz, Heinrich[11]) und Brewster[12]) wieder Thermophosphorescenz.— Becquerel[13]) findet die farblosen Topase fast ohne Photophosphorescenz, die gefärbten geben rothes Licht, in welchem man keine Discontinuitäten sieht. — Kunz und Baskerville[14]) sagen, die verblichenen Topase photophosphorescirten nicht mehr, wohl die sherry-farbigen. — Miethe[15]) sieht einen farblosen brasilianischen Topas durch Radiumstrahlen gelb werden. Dann phosphorescirte er bei 150° ausgezeichnet, zeigte ein discontinuirliches Spectrum.

Uransalze. Die Phosphorescenz der Uransalze hat zuerst E. Becquerel[16]) untersucht, und findet sie namentlich für Urannitrat brillant; das Nachleuchten ist allerdings kurz, man muss im Phosphoroscop 3 bis 4 Tausendstel Secunden nach der Belichtung beobachten. — Später[17]) giebt

---

1) Siehe z. B. Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz, p. 23 und 155.

2) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 46 ff. (1859).

3) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **62**. p. 90 (1861).

4) W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **32**. p. 206—213 (1881).

5) Die Hauptarbeiten über diese Frage sind: Lecoq de Boisbaudran, C. R. **103**. p. 1107 (1886); C. R. **104**. p. 330—334, 478—482, 554—556 (1887); W. Crookes, Proc. Roy. Soc. **42**. p. 25—31 (1887); Chem. News **56**. p. 59—62, 72—74 (1887); E. Becquerel, C. R. **103**. p. 1224—1227 (1886); C. R. **104**. p. 334—335 (1887).

6) W. Arnold, Wiedem. Ann. **61**. p. 318 (1897).

7) G. C. Schmidt, Drude's Ann. **13**. p. 624 (1904).

8) Ch. Fr. Du Fay, Hist. de l'acad. roy. Paris p. l'a. 1724, p. 58—61 (1726).

9) H. F. Delius, Crell Neues chem. Arch. **3**. p. 265—267 (1785).

10) J. H. Pott, Chymische Untersuchungen ... Berlin 1757.

11) Pl. Heinrich, Die Phosphorescenz. p. 151.

12) D. Brewster, Edinb. Phil. Mag. **1**. p. 383—388 (1819).

13) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 60 ff. (1859).

14) G. F. Kunz und Ch. Baskerville, Chem. News **89**. p. 1—6 (1904).

15) A. Miethe, Drude's Ann. **19**. p. 633—638 (1906).

16) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **55**. p. 86 (1859).

17) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 101 (1859).

Becquerel an, die Erregung finde statt durch die Strahlen von F bis weit ins Ultraviolett. Er beschreibt hier auch angenähert die discontinuirlichen Spectra, die er dann[1]) genauer untersucht (vergl. p. 764). Auch das Abklingen wird gemessen[2]). — Die starke Tribophosphorescenz des Urannitrats, namentlich, wenn es recht trocken ist, erwähnt Phipson[3]), die Kathodophosphorescenz zuerst wohl Goldstein[4]); Becquerel[5]) erwähnt, dass dabei dieselben Banden auftreten, welche man durch ultraviolettes Licht erhält. Wiedemann und Schmidt[6]) sagen, Urannitrat zeige Tribo-, keine Thermophosphorescenz. Das zuerst von Dewar beobachtete Leuchten der Krystalle bei starker Abkühlung und Erwärmung beruht wohl auch auf Tribophosphorescenz (vergl. p. 677).

H. Becquerel[7]) sieht, dass Uransalze andauernd selbstleuchtend sind, wohl radioactiv erregt. Am hellsten ist das Doppelsulfat von Uran und K, aber das Licht ist zu schwach, als dass man das Spectrum erkennen könnte. Nähert man Ra und verstärkt dadurch das Leuchten, so sieht man die zwei hellsten der Banden, welche das Salz im Phosphoroscop zeigt.

Ueber den Einfluss der Temperatur siehe p. 736.

Willemit, eine Chlorzinkverbindung, zeigt nach Levison[8]) Tribophosphorescenz mit grünlich-gelbem Licht. Andrews[9]) sagt, der Willemit phosphorescire nicht, wohl der künstlich hergestellte, der Mn und Na enthält. Dagegen finden Kunz und Baskerville[10]) Phosphorescenz durch ultraviolettes Licht, Röntgen- und Radiumstrahlen. — Nichols und Merrit[11]) messen das Abklingen nach Erregung durch Cadmiumfunken.

Wollastonit. Becquerel[12]) theilt mit, das Phosphorescenzlicht dieses Calciumsilicates bestehe aus einem schnell abklingenden blauen und einem lange andauernden grünen Theil. Kunz und Baskerville[10]) finden Erregbarkeit durch ultraviolettes Licht und Radiumstrahlen, Baskerville und Lockhart[13]) durch Emanation. Auch beobachten sie Tribophosphorescenz.

Zircon. Thermophosphorescenz ist zuerst von Henneberg[14]) bemerkt, dann von Spezia[15]). Die dabei auftretenden Farbenänderungen sind p. 753

1) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (4) **27**. p. 539—579 (1872).
2) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **62**. p. 42 (1861).
3) T. L. Phipson, C. R. **50**. p. 316—317 (1860).
4) E. Goldstein, Wien. Ber. **80**, II. p. 151—156 (1879).
5) E. Becquerel, C. R. **101**. p. 205—210 (1885).
6) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **54**. p. 619 (1895).
7) H. Becquerel, C. R. **138**. p. 184—187 (1904).
8) W. G. Levison, Fortschr. **60**, 2. p. 559 (1904).
9) W. S. Andrews, Fortschr. **60**, 2. p. 567 (1904).
10) G. F. Kunz und Ch. Baskerville, Chem. News **89**. p. 1—6 (1904).
11) E. L. Nichols und E. Merritt, Physic. Rev. **23**. p. 37—54 (1906).
12) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 89 (1859); C. R. **63**. p. 142—146 (1866).
13) Ch. Baskerville and L. B. Lockhart, Amer. J. (4) **20**. p. 95—96 (1905).
14) W. Henneberg, J. f. pract. Chem. **38**. p. 508—510 (1846).
15) G. Spezia, Atti di Torino **12**. p. 37—43 (1876).

besprochen. Church[1]) constatiert Tribophosphorescenz, Winkelmann und Straubel[2]) Erregbarkeit durch Röntgenstrahlen. In allen diesen Fällen verhalten sich verschiedene Exemplare sehr verschieden. Siehe auch E. Becquerel[3]).

Zucker. Die Tribophosphorescenz des Zuckers wird zuerst von der Florentiner Academie beobachtet, dann noch ausserordentlich oft erwähnt, so von Mentzel, Wilson, Davy, Dessaignes, Heinrich u. s. w. Aus neuerer Zeit ist zu erwähnen Burke[4]) und Steel[5]). Schwarz[6]) will Lyoluminescenz beobachtet haben. Micheli[7]) findet bei — 188° Photophosphorescenz, die mehrere Minuten anhält, während bei + 100° kein Licht im Phosphoroscop sichtbar ist.

1) A. H. Church, Roy. Soc. Conversazione, 14. Mai 1902.

2) A. Winkelmann und R. Straubel, Wiedem. Ann. **59**. p. 324—345 (1896).

3) E. Becquerel, Ann. chim. et phys. (3) **57**. p. 99 (1859).

4) J. Burke, Rep. Brit. Ass. 1898. p. 810.

5) Th. Steel, Nat. **59**. p. 295—296 (1899).

6) G. Schwarz, Fortschr. d. Phys. **59**, 2. p. 452 (1903).

7) F. J. Micheli, Arch. sc. phys. et nat. (4) **12**. p. 5—34 (1901).

KAPITEL VI.

FLUORESCENZ.

Von Prof. H. Konen in Münster i. W.

Vorbemerkung.

572. In der Einleitung zu Kap. V (§ 354ff.) ist bereits auf die Schwierigkeiten hingewiesen worden, die sich bei dem Versuche einer Abgrenzung des Begriffes Fluorescenz ergeben, und es sind zugleich die Gründe genannt worden, aus denen in diesem Handbuche an einer Scheidung der Fluorescenz von anderen Luminescenzen fest gehalten worden ist. So wenig wie für die Phosphorescenz lässt sich eine scharfe und von Hypothesen freie Definition für die Fluorescenz geben. Man hat daher von je her die verschiedenartigsten Erscheinungen mit den Namen Fluorescenz bezeichnet. Auch heute findet man noch vielfach die Bezeichnung Fluorescenz auf das Leuchten der Gase in luftverdünnten Räumen unter dem Einfluss electrischer Entladungen oder der von ihnen erzeugten Strahlen[1]) oder auf das Leuchten von Glaswänden oder Leuchtschirmen unter einfallenden Kathoden- oder Röntgenstrahlen angewendet, obwohl die Bezeichnung „Fluorescenz" eigentlich auf spezielle Emissionsvorgänge bei gewissen Gasen, Krystallen und Flüssigkeiten gemünzt ist. In allen Fällen hat man beim Gebrauch der Bezeichnung Fluorescenz jedoch schnell abklingende Luminescenzvorgänge im Auge. Um die Verwirrung zu vermeiden, die dieser unterschiedslose Gebrauch des Wortes Fluorescenz bedingt[2]) und um zugleich nicht der Entscheidung der Frage vorzugreifen, ob und in welchen Fällen die Photoluminescenz identisch ist mit Luminescenzen anderer Art, wollen wir, wie es auch bereits bisher geschehen ist, der Eintheilung und der Terminologie folgen, die man E. Wiedemann[3]) verdankt, und unter Fluorescenz nur die Luminescenzen kürzester Dauer verstehen, die sich während des Auffallens des Lichtes in den getroffenen Körpern abspielen.

Eine Definition des Wortes Fluorescenz ist freilich damit noch nicht gegeben und besonders fehlt es an einer scharfen Begrenzung der Begriffe Fluorescenz und Phosphorescenz. Es ist häufig versucht worden, eine solche zu geben. Dabei hat man sich zunächst auf die Dauer des Vorganges gestützt und als Fluorescenz die Erscheinungen bezeichnet, bei welchen kein Nachleuchten stattfindet, als Phosphorescenz die Erscheinungen mit

---

1) Ein Beispiel für viele: A. Berthelot, Nouvelles études sur la fluorescence de l'argon et sur la combinaison avec les éléments de la benzine. C. R. **120**. p. 797—800, p. 1386—1390 (1895) (!).

2) E. Wiedemann, Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz. Wiedem. Ann. **34**. p. 446—463 (1888).

3) Vergl. Bd. I. p. 142. E. Wiedemann, Wiedem. Ann. **35**. p. 220 (1888).

Nachleuchten[1]). Weiter hat man die Thatsache herangezogen, dass in phosphorescirenden Körpern sich das Leuchten nicht genau auf den vom Licht getroffenen Theil des Körpers beschränkt, sondern sich meist auf die unmittelbar benachbarten Theile des Körpers ausdehne, während dies bei der Fluorescenz nicht der Fall sei.[2]) Sodann hat man einen Unterschied zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz in der Annahme zu finden geglaubt, dass bei der Fluorescenz das erregende Licht stets kürzere Wellenlänge besitze als das erregte, während bei der Phosphorescenz das umgekehrte Verhältnis stattfinde[3]). Oder man hat die Fluorescenz als eine speziell nur den Flüssigkeiten oder Gasen zukommende Emissionsart definiren wollen, oder endlich, man hat sich bei der Unterscheidung auf bestimmte Hypothesen über das Zustandekommen von Fluorescenz und Phosphorescenz, insbesondere auch auf den bei vielen Substanzen unleugbaren Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution und dem Fluorescenzvermögen gestützt.

Auf der anderen Seite ist ebenso entschieden jede Grenze zwischen beiden Gebieten geleugnet worden. Schon Stokes[4]) hat Zwischenstufen hergestellt, indem er fluorescirende Lösungen mit Gummi versetzte und sie auf Papier eintrocknen liess. Sehr scharf tritt jedoch E. Becquerel für die Gleichheit der Natur beider Erscheinungen ein. Er sagt geradezu[5]), die Erklärung, die Stokes für die von ihm angestellten Versuche mit Papier etc. gebe, sei falsch. „Cette explication a dû être abandonnée ainsi que la dénomination de fluorescence; car les effets dont il s'agit ne sont autres que des effets de phosphorescence qui dans quelques cas ont une durée extrêmement courte". Fluorescenz sei Phosphorescenz von kurzer Dauer[6]). Diese Ansicht ist ziemlich allgemein geworden und in die meisten Lehrbücher übergegangen, als es E. Wiedemann und E. Wiedemann und Schmidt[7]) gelang, durch Zufügung von Gelatine oder anderen Colloiden zu fluorescirenden Flüssigkeiten die Fluorescenz continuirlich in Phosphorescenz überzuführen, und als man den Einfluss der Temperatur auf die phosphorescirenden Körper kennen lernte, durch den sich ein ähnlicher Uebergang ergab.

1) Man vergl. die Lehrbücher aus älterer Zeit, ferner z. B. F. J. Pisco, Die Fluorescenz des Lichtes, Wien 1861, p. 92.

2) z. B. Pisco, ib. p. 93. E. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets, Paris 1867, Bd. I. p. 406.

3) W. G. Levison, A classification of the phosphorescent and the fluorescent substances, Science N. S. **8.** p. 960. (1898).

4) G. G. Stokes, On the change of refrangibility of light. Phil. Trans. 1852, II p. 463—562.

5) E. Becquerel, La lumière, Paris 1861, Bd. I. p. 318.

6) E. Becquerel, ib. p. 309. Die Ansicht ist von Becquerel auch in zahlreichen anderen Schriften ausgesprochen worden.

7) E. Wiedemann, Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz, I. Abhandlung. Wiedem. Ann. **34.** p. 446—463 (1888). — E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56.** p. 201—254 (1895). — E. Wiedemann, Ueber Luminescenz, Festschrift der Universität Erlangen zum 80. Geburtstage des Regenten, Erlangen 1901, **4**, 2.

Freilich erweist sich das Phosphorescenzlicht der festen Lösungen durchweg als nicht völlig identisch mit dem Fluorescenzlicht und so halten Wiedemann und Schmidt selbst „Fluorescenz und Phophorescenz für ihrem Wesen nach nahe verwandte, aber nicht identische Vorgänge“ [1]).

Wenn es nach alledem zwar ein Grenzgebiet zwischen den Fluorescenz- und Phosphorescenzerscheinungen giebt, auf welchem eine Scheidung ohne Heranziehung hypothetischer Vorstellungen nicht mit Sicherheit zu vollziehen ist, so sind doch die typischen Erscheinungen der Fluorescenz der Gase und Flüssigkeiten auf der einen Seite und der festen Lösungen auf der anderen Seite so verschieden und bisher so wenig mit einander verknüpft, dass eine getrennte Behandlung beider am besten dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse entspricht. Es liegt dies zugleich im Sinne der geschichtlichen Entwicklung dieser beiden Spezialgebiete der Physik, die unabhängig von einander und zum Theil auch von der übrigen Physik angebaut worden sind.[2]) Allein wenn man auch, so wie es im Folgenden geschieht, unter Fluorescenz ausschliesslich die Luminescenzerscheinungen zusammenfasst, die sich unter Anregung und während der Dauer des einfallenden Lichtes abspielen und somit alle sonst etwa noch als Fluorescenz bezeichneten Erscheinungen unter Phosphorescenz verweist, zunächst ohne Rücksicht darauf, ob vielleicht noch ein Zusammenhang zwischen ihnen und der Fluorescenz besteht, so hat man beim Ueberblicken des vorliegenden Thatsachenmateriales doch den Eindruck, als ob die mit Fluorescenz bezeichneten Phänomene keineswegs in eine einzige Klasse gehörten, sondern vielmehr in mehrere Gruppen von theilweise sehr verschiedenem Verhalten zerfielen, in denen verschiedene Mechanismen und theoretische Vorstellungen zur Erklärung herangezogen werden müssen. Es wird später noch auf diesen Punkt einzugehen sein.

Wir wollen zunächst die Geschichte der Untersuchungen über Fluorescenz in der älteren Zeit verfolgen. Es sei dabei noch bemerkt, dass ebensowenig wie für die Phosphorescenz bisher eine auch nur einigermassen vollständige Darstellung der Fluorescenzerscheinungen existirt.

ERSTER ABSCHNITT.

Geschichtliche Uebersicht.

573. Die älteste Nachricht [3]) über eine fluorescirende Substanz, den Extract aus einem Holze, findet sich in einer spanischen Schrift aus dem Jahre 1570 die von Boyle [4]) citirt wird und uns, wie es scheint, nur in einer italienischen

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **56**. p. 249 (1895). — Zs. physik. Chem. **18**. p. 553 (1895). — Man vergl. auch Kap. V. § 569. p. 819.

2) Man vergl. hierzu auch E. Lommel, Die Fluorescenz des Kalkspathes. Wiedem. Ann. **21**. p. 422—427 (1883).

3) H. Burkhardt, Historische Notizen. Pogg. Ann. **133**. p. 680—682 (1868).

4) R. Boyle, Experimenta et considerationes de coloribus. P. III. Exp. X. Genevae 1680, 4°. p. 78. ff.

Uebersetzung erhalten ist[1]). Der Verfasser Niccolò Monardes, ein Arzt, theilt mit, dass der erste, von dem er 25 Jahre zuvor das Holz erhalten habe, dessen Extract die „Blaufärbung“ zeige, ein Seemann gewesen sei, dem es bei Nierenbeschwerden gute Dienste gethan habe. Als Bereitungsart des Aufgusses gibt er an: „Prendesi il legno e fansi di lui alcune tagliature molto sottile, e si pongono in aqua chiara di fontana che sia molto buona e pura e si tengono dentro tutto il tempo, che si stà a bever l'aqua. Mettendovi dentro il legno, nel termine di mezza hora comincia l'aqua a divenire di un colore azurro molto chiaro; e quanto più va innanzi, tanto più azurra diviene, tutto che il legno sia di color bianco.“

Um welches Holz es sich dabei gehandelt hat, lässt sich nicht mit Sicherheit constatiren. Schon Boyle bezweifelt, dass ihm die rechte Sorte vorgelegen habe. Das Holz wurde späterhin als nephritisches Holz bezeichnet, offenbar wegen der ihm zugeschriebenen therapeutischen Eigenschaften.

574. Ausführlicher berichtet A. Kircher[2]) über die an dem Aufguss des Holzes beobachten Erscheinungen[3]). In alter Zeit pflegte man Aufgüsse von Droguenhölzern häufig in der Weise zu nehmen, dass man einen Becher aus dem betreffenden Holze benutzte und nun Wasser oder Wein so lange darin stehen liess, bis ein Theil der im Holze enthaltenen Substanz sich in dem Inhalte des Bechers gelöst hatte. Ein Versuch mit einem derartigen Becher wird nun von Kircher beschrieben als ein „experimentum de ligno quodam admirabili aquam in omne genus(!) colorum tingente“. Er sagt:

„Hoc lignum, in poculum efformatum, aquam eidem infusam primo in aquam intense coeruleam colore floris Buglossae tingit, et quo diutius in eo steterit, tanto intensiorem colorem acquiret. Hanc igitur aquam, si vitreae sphaerae infunderis, lucique exposueris, ne ullum quidem coerulei coloris vestigium apparebit, sed instar aquae purae putae fontanae, limpidam claramque aspicientibus se praebebit. Porro si hanc phialam vitream versus locum magis umbrosum direxeris, totus humor gratissimum virorem referet; si adhuc umbrosioribus locis, subrubrum et sic pro serum objectarum conditione, mirum dictu, colorem mutabit. In tenebris vero, vel in vase opaco posita coeruleum suum colorem resumet. Notavi ego primus, quod sciam, hoc Chamaeleontinae naturae portentum in poculo ex dicto ligno elaboratum.“

Nach dem letzten Satze scheint es nicht gerade, als ob Kircher, wie Burkhardt[4]) meint, die Beschreibung des Holzes und der Blaufärbung bereits vorgefunden habe.

---

1) Niccolò Monardes, Delle cose che vengono portate dall' Indie occidendali, pertinenti all' uso della Medicina, raccolte e trattate dal Dottore Niccolò Monardes. In Venetia 1575. Parte seconda pp. 47 e 48, Cap. XV.

2) Athanasius Kircher, Ars magna lucis et umbrae. ed. I. lib. I. pars III p. 77 Romae 1646 ed. II. p. 56. Amstel. 1671.

3) Hierzu Emsmann, Zur Geschichte der Fluorescenz. Pogg. Ann. **133.** p. 175—176 (1868).

4) H. Burkhardt, Historische Notizen, Pogg. Ann. **133.** p. 680—682 (1868).

Kircher giebt weiter an, das fragliche Holz besitze eine weisse Farbe und stamme aus Mexico, wo es den Namen Coatl und Tlapazatli führe. Auch verspricht er weitere Angaben, die jedoch, wie es scheint, unterblieben sind.

Wenn sie auch confus ist, so passt Kircher's Beschreibung dennoch gut auf eine fluorescirende Flüssigkeit, abgesehen von dem Farbenwechsel nach Roth, der nicht recht verständlich ist. Das von Kircher beschriebene Holz war etwa bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts offizinell und führte den Namen lignum nephriticum, Griesholz, blaues Sandelholz. Es wird meist nach Linné von Guilandina [1]) moringa L. = Moringa pterygosperma Gaertn. = Hyperanthea moringa Vahl abgeleitet. Da jedoch diese Leguminose aus Ostindien stammt, so sind gegen die Identität mit der Stammpflanze des lignum nephriticum Zweifel erhoben worden.

575. Unvergleichlich klarer als Kircher hat Grimaldi [2]) die Fluorescenz beschrieben, die ein Aufguss von lignum nephriticum zeigt. Er untersucht die Lösung in einem Glasgefässe und findet sie bei durchgehendem Lichte gelb, bei auffallendem blau [3]). Weiter bringt er die Flüssigkeit in die Dunkelkammer und lässt mit Hülfe einer Glaslinse einen Lichtkegel einfallen. Dann erscheint die Lösung nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern blau gefärbt. Grimaldi giebt auch bereits eine Erklärung der Erscheinung, die freilich an die Vorstellung der Körperfarben anknüpft, aber immerhin der Erklärung Newtons [4]) überlegen ist. Er sagt: „Radii qui reflectuntur a particulis substantiae nephriticae cum aqua mixtae, uno modo determinantur ad refluendum, eamque suscipiunt undulationem quam recipit lumen reflexum a corporibus quae putantur de se ac permanenter caerulea: qui vero transitum habent ulteriorem per meatulos seu poros praedicti corporis heterogenei alio modo mutant suam profusionem, videlicet agitantur cum ea undulatione quam lumini a se reflexo inferunt corpora illa quae vulgo dicuntur flava.“

Grimaldi denkt sich also die Lösung gleichsam als ein Gemenge zweier Körper von verschiedener Farbe, von denen der eine opak, der andere durchsichtig ist, etwa als trübe Lösung, wenn es auch wohl stets seine Bedenken hat, ältere Schriftsteller im Sinne moderner Vorstellungen zu interpretiren.

576. Eine Reihe weiterer Angaben hat Boyle [5]), der von seinen Vorgängern nur Monardes und Kircher kennt. Auch er findet, dass die Lösung in der Durchsicht gelb in der Aufsicht blau erscheine. Letzteres fällt be-

---

1) Man findet die Pflanze vielfach als Guilandia bezeichnet. Doch dürfte die auch von Goethe benutzte Schreibweise Guilandina richtig sein, da der Name des Botanikers Melchior Wieland alias Guilandinus zu Grunde liegt.

2) F. Grimaldi, Physico-Mathesis de lumine, coloribus et iride. Opus posthum. 4°. lib. I. prop. 42, Nr. 19. p. 327, Bononiae 1665.

3) Hierzu sowie zu den folgenden Paragraphen: G. Berthold, Zur Geschichte der Fluorescenz. Pogg. Ann. **158**. p. 620—625 (1876).

4) Man vergl. weiter unten.

5) R. Boyle, Experimenta et considerationes de coloribus. P. III. Exp. X. p. 78. f. 4° Genevae 1680.

sonders an den am Glase hängenden Tropfen auf, eine Bemerkung, in der wir den Keim zu späteren Untersuchungen über die Gültigkeit des Lambert'schen Gesetzes bei Fluorescenz erkennen. Der Schatten einer Feder ist in der Mitte blau, am Rande hellgelb. Und weiter: Bei öfterem Aufgiessen wird die Fluorescenz immer schwächer, während bei der Destillation ein dunkelblau leuchtender Rückstand bleibt; destillirter Weinessig zerstört das Leuchtvermögen, während Weinsteinsalz es wieder herstellt. Endlich untersucht Boyle die Lösung, indem er sie in eine langhalsige Phiole füllt und im dunklen Zimmer einen Lichtstrahl auffallen lässt. An alledem erkennt man den geschickten Experimentator, der die Bedingungen der Versuche mannigfach und zwar besonders nach der chemischen Seite hin variirt. Eine Theorie des Vorgangs giebt Boyle nicht.

577. Nach dem Vorstehenden ist es zu verwundern, dass es Nuguet[1]) nicht gelingen wollte, die Versuche Boyle's zu wiederholen. Dagegen erwähnt Newton[2]) zur gleichen Zeit ausser der Tinctur des Lignum nephriticum noch einige Glasarten, die „eine Art von Licht durchlassen, die andere zurückwerfen und deswegen von verschiedener Farbe erscheinen, je nachdem die Lage des Auges gegen das Licht ist." Newton ist auch der erste, der homogene Farbe zur Beleuchtung der Flüssigkeit angewendet hat. Er beobachtet, dass die blaue „Farbe" verschwindet, wenn man die blauen Strahlen aus dem auffallenden Licht beseitigt und dass die gelbe Farbe (in der Durchsicht) verschwindet, wenn man die rothen und gelben Strahlen abschneidet. Allein er deutet diese uns heute ohne weiteres verständliche Beobachtung falsch. Er sagt: „Ex quo apparet, infusionem illam non utique ipsam inficere radios coloribus caeruleo et flavo; sed tantum transmittere copiosius eos qui erant ante rubri, et reflectere copiosius eos qui erant ante caerulei". Dies scheint der Auffassung Grimaldi's nahe zu kommen. Allein Newton sagt dann weiter, er zweifle nicht, wenngleich er es nicht durch Experimente beweisen könne, dass, wenn alle diese Flüssigkeiten oder Gläser so dick wären, dass gar kein Licht hindurch könnte, so würden sie anderen dunklen Körpern gleich sein und in allen Lagen des Auges dieselbe Farbe haben. Dieser Schluss ist jedoch selbstverständlich, so bald man mit Newton nur zwischen Färbung des reflectirten und des durchgelassenen Lichtes unterscheidet. Dies geschieht weiterhin nun ausdrücklich, wie Newton durch den Vergleich zeigt, den er zwischen farbigen Körpern und farbigen Flüssigkeiten anstellt. Er sagt, soweit seine Erfahrung reiche, könne man durch alle farbigen Körper durchsehen, wenn man sie nur dünn genug mache. In dieser Form seien sie also nur quantitativ von gefärbten Flüssigkeiten verschieden, diese

1) L. Nuguet, Journal de Trevoux, April 1705 p. 675*. Citirt und ausgezogen bei Goethe, Geschichte der Farbenlehre, Siebzehntes Jahrhundert. Werke Cotta 1858. Bd. 39. p. 211. Goethe nennt an dieser Stelle auch Pourchot als Beobachter. Ich habe die Angabe Pourchots nicht finden können.

2) I. Newton, Optice etc. Lat. Lausannae et Genevae 1750. Lib. I. p. II. prop. 11, p. 307. (erste Ausgabe engl. 1704, lat. 1706).

letzteren müssten also bei hinreichender Dicke ebenso wie die festen Körper undurchsichtig werden. Weiter könne ein durchsichtiger Körper die gleiche Farbe zeigen im auffallenden wie im durchgelassenen Lichte, wenn das letzte auf der Rückseite reflectirt werde, oder umgekehrt, es könne eine Verschiedenheit der Färbung eintreten, wenn man den durchsichtigen Körper auf eine schwarze Unterlage bringe, so dass nur die im Innern des Körpers reflectirten Strahlen ins Auge gelangen.

Es geht aus diesen Bemerkungen deutlich hervor, dass Newton, so wenig wie ein anderer vor Stokes, die Fluorescenz als einen Emissionsvorgang erkannt hat. Newton glaubt vielmehr eine Reflexion im Inneren der Substanz annehmen zu müssen. Er benutzt dabei den unzutreffenden Vergleich mit Körperfarben und erklärt nicht, warum das aus dem Innern der Substanz reflectirte Licht nicht die gleiche Farbe zeigt wie das durchgelassene in dünner Schicht.

578. Hooke[1]), der die Erscheinungen gleichfalls sorgfältig untersucht hat, versucht gar nicht, eine Erklärung zu geben, und Mariotte[2]) vergleicht unzutreffend die Farbe der Griesholztinktur mit der blauen Farbe der Luft, die durch Rauch leicht getrübt ist. Er fügt dann noch hinzu „La pierre Gyrasole fait voir les mêmes couleurs que le bois néphritique, car si on regarde un objet fort éclairé à travers cette pierre, on verra du jaune ou du rouge selon l'épaisseur de la pierre; mais si on la tourne du côté d'un fond obscur, on verra paroître du bleu, vers la surface la plus proche de l'oeil, si elle est suffisament éclairée". Berthold[1]) deutet diese Worte, als ob Mariotte hier einen weiteren Fall von Fluorescenz beschreibe und in der That klingt die Beschreibung in diesem Zusammenhange ganz so. Es dürfte aber eine Verwechselung Mariottes vorliegen, der an Opalglas[3]) (vitrum astroides, gyrasole) die bekannte metallische Oberflächenfarbe gesehen hat.

Auch Christian Wolf[4]) beschreibt die Fluorescenz des lignum nephriticum ausführlich, während sie bei Muschenbroek[5]) kurz erwähnt wird. Dieser letztere fügt noch die Notiz hinzu, dass auch Petroleum ähnliche Erscheinungen zeige. Weiterhin ist Priestley[6]) zu nennen, der 1772 in seiner Geschichte der Optik über einen Teil der oben genannten Beobachtungen berichtet.

---

1) Vergl. Th. Birch, The history of the Royal Society of London. London 1757, 4° Vol. III. p. 54*. — G. Berthold, Zur Geschichte der Fluorescenz. Pogg. Ann. **158**. p. 622 (1878).

2) E. Mariotte, Oeuvres I. p. 307, Traité des couleurs. II. part. Leide 1717.

3) Nach Goethe, — Zur Farbenlehre, didaktischer Theil. Stuttgart 1810. I. § 165, 166., Ges. Werke, Stuttgart 1858. Bd. 37. p. 63. — ist Opalglas mit den genannten Substanzen identisch.

4) P. van Muschenbroek, Introductio ad philosophiam naturalem Lugd. Bat. 1762. T. II. p. 739; 5. 1844.

5) Christian Wolf, Allerhand nützliche Versuche 2. Aufl. Halle 1727. Th. 2. p. 520.

6) J. Priestley, The history and present state of discoveries relating to vision, light and colours. London 1772 Vol. I. p. 346f.

579. Bis zum Ende des 18. Jahrhunderts folgen nun eine Reihe weiterer Angaben über Fluorescenz, die wir der Reihe nach aufführen wollen. Nose[1]) untersuchte gleichfalls das blaue Sandelholz und wiederholte die früheren Beobachtungen. Er findet weiter aber auch bei Extracten von rothem Sandelholz[2]) und von Quassiaholz[3]) Fluorescenzfarben, die bei dem ersten blau, bei dem zweiten gelb und violett sind; ausserdem giebt er an, von einem Apotheker Frischmann in Erlangen gehört zu haben, dass sich blaues Brasilholz sowie die Rinden der Rosskastanie (aesculus hippocastanum Linn.), von Aesculus pavia Linn. und von der Esche ebenso verhalten.

Einen wesentlichen Fortschritt in experimenteller Hinsicht machte Wünsch[4]). Er beobachtete den Aufguss des lignum nephriticum im durchgehenden und auffallenden Licht, indem er ihn in ein Glassgefäss füllte und der Reihe nach Strahlen aus den verschiedenen Theilen des Spectrums auffallen liess, die er aus einem, übrigens sehr unreinen Spectrum mittels einer Blende ausschnitt. Er fand, dass die Lösung in rothem Lichte von hinten gesehen durchsichtig roth, von vorne schwarz aussah, d. h. also, dass sie Roth nicht absorbirte und auch in rothem Licht nicht fluorescirte. In gelbem Lichte sah die Lösung in Durchsicht noch immer roth aus (das Gelb war also sehr unrein); von vorne gesehen erschien sie undurchsichtig grün. Grünes Licht wurde vollkommen absorbirt und erregte grüne „Färbung“, hellblaues Licht wurde gleichfalls absorbirt und rief hellblaue Fluorescenz hervor. In veilchenblauem Lichte erschien auch die Fluorescenz veilchenblau; von hinten gesehen, war das Gefäss schwarz, die Flüssigkeit absorbirte also alles. Dies bestätigte sich, als Wünsch ein Hohlprisma mit der Lösung füllte und weisses Licht durchgehen liess. Das Spectrum stellte alsdann ein rothes „Oblongum“ dar, in welchem alle anderen Farben fehlten. Das blaue Licht, so berichtet Wünsch, sei von der anderen Seite des Prismas zurückgeworfen worden und habe auf einem entgegengehaltenen weissen Schirm einen hellblauen Fleck gebildet. Zweifellos erregt diese letzte Angabe den Verdacht, als ob bei der Beobachtung Wünsch's noch andere Dinge, als die Fluorescenz mit gewirkt hätten, doch lässt sich darüber keine Entscheidung herbeiführen. Eine Erklärung der angestellten Versuche zu geben, ist Wünsch nicht möglich.

Zehn Jahre später bespricht Fischer[5]) in seiner Geschichte der Physik die Versuche von Kircher und Boyle. Er erklärt sie wie Newton, hält

---

1) C. W. Nose, Etwas über die Doppelfarbe (changeant) einiger Holztinkturen. Crell, chem. J. **5**. p. 5—9 (1780).

2) von Pterocarpus santalinus L.

3) von Quassia amara L.

4) E. Wünsch, Versuche und Beobachtungen über die Farben des Lichtes. Leipzig 1792. p. 86. f.

5) J. C. Fischer, Geschichte der Physik seit der Wiederherstellung derselben bis an das Ende des 18. Jahrhunderts. Bd. II. Abth. 8, Göttingen 1802. S. 77—81.

aber mit seinem Bedenken nicht zurück, dass doch noch ein Unterschied zwischen den gewöhnlichen halbdurchlässigen Medien und den fluorescirenden sei; weitere Versuche müssten das aufklären.

Auch die Erklärung Youngs[1]) ist die gleiche wie diejenige Newtons. Er erwähnt zugleich, dass Murray dieselbe Erscheinung wie beim Nierenholz an der inneren Rinde der Esche bemerkt habe.

580. Es kann nicht überraschen, dass auch Goethe sich eingehender mit den fluorescirenden Lösungen beschäftigt hat[2]), deren Eigenschaften zu einer Erklärung im Sinne seiner Farbenlehre herausforderten. Er hat zunächst das lignum nephriticum untersucht, allein an keinem der Stücke, die er noch in den Apotheken vorfand, die gesuchte Erscheinung nachweisen können; er bemerkt, der Grund hierfür sei vermuthlich, dass ihm ebensowenig wie früher Nuguet das echte Holz vorgelegen habe. Statt des lignum nephriticum empfiehlt Goethe das Quassiaholz[3]) und die Rinde der Rosskastanie zu benutzen. Das erste ist Goethe von Doebereiner angegeben worden, der es gefunden hat, ohne von der Angabe Noses etwas zu wissen, und ausführlich die Bereitung des Extractes beschreibt.[4]) Die Fluorescenz des Aesculins hat Goethe dagegen selbständig gefunden, gleichfalls ohne von den früheren Beobachtungen etwas zu wissen.

Der Umstand, dass beide Lösungen zufällig blau fluoresciren, verleitet Goethe nun dazu, beide Mittel als trübe Lösungen aufzufassen und ihre Färbung als eine Bestätigung seiner Theorie der Farbe auszulegen, wie sich versteht, unter scharfer Betonung des Gegensatzes zu Newton[5]). So stellt Goethe die fluorescirenden Lösungen in eine Linie mit Rauch, verdünntem Seifenspiritus und ähnlichen Körpern.

581. Ueberblicken wir die Ergebnisse, die die Erforschung der Fluorescenz während der ersten 150 Jahre gezeitigt hatte, seitdem man zuerst auf das Phänomen aufmerksam geworden war, so müssen wir zunächst constatiren, dass keinem einzigen Beobachter die Erkenntnis gelungen war, dass es sich bei den beobachteten Erscheinungen um ein Selbstleuchten der Flüssigkeit handelt. Die Untersuchung in monochromatischem Lichte hatte Newton und Wünsch bis nahe an diese Entdeckung geführt, allein ihre Methoden waren zu roh, und der Ideengang, dem sie folgten, zu verschieden gerichtet, als dass sie diesen wichtigsten Schritt hätten thun können. Man darf in

---

1) Th. Young, Introduction to medical literature. Miscell. works of Th. Young, by J. Peacock, London 1855 Vol. I. p. 354.

2) Goethe, Geschichte der Farbenlehre, 4. Abth. Werke, Cotta 1858. Bd. **39**. p. 163, p. 203, p. 214. — Nachträge zur Farbenlehre Art. 10. Werke Bd. **40**. p. 27—28. — Der Farbenlehre polemischer Theil. § 673—677. Werke Bd. **38**. p. 241—244. — Farbenlehre didaktischer Theil. § 162—167. Werke Bd. **37**. p. 62—63.

3) Goethe, Werke Bd. **40**. p. 27.

4) Bei Goethe, Werke Bd. **40**. p. 27 abgedruckt.

5) Goethe, Werke Bd. **38**. p. 214.

diesem Sinne also wohl sagen, dass die Fluorescenz vor 1830 noch nicht entdeckt war. Auf der anderen Seite kannte man aber eine ganze Reihe von Substanzen, die fluorescirten, und hatte auch eine Reihe von Erfahrungen über Fluorescenz gesammelt, — man denke an Boyle, Grimaldi, Wünsch — die wohl hätten der Ausgangspunkt einer tieferen Untersuchung werden können. So ist es denn überraschend, zu sehen, dass alle diese Kenntnisse in Vergessenheit geriethen, obwohl noch in der zweiten Auflage des vielgelesenen Gehler'schen Handwörterbuches[1]) auf Newton verwiesen wurde und obwohl Wilde[2]) in seiner noch heute unentbehrlichen und durch kein modernes Werk ersetzten Geschichte der Optik ausführlich sich mit den Fluorescenzerscheinungen beschäftigte. Wie wir sehen werden, fing die moderne Untersuchung der Fluorescenzerscheinungen ganz von neuem an, ohne von den früheren Beobachtungen etwas zu wissen.

Erst lange nachdem Stokes schon seine grundlegenden Versuche veröffentlicht hatte, erinnerte man sich der alten Beobachtungen. Hoh[3]) konnte allen Ernstes in den Annalen auf Goethe hinweisen; Emsmann[4]) erinnerte dann an Kircher, und Burckhardt[5]) und Berthold[6]) zogen die alte Literatur über den Gegenstand wieder ans Licht.

582. Schon längst war den Mineralogen bekannt, dass einzelne Flussspatharten im auffallenden und im durchgehenden Lichte verschiedene Farben zeigen. Haüy[7]) erwähnt dies beispielsweise; er meinte, die durchgelassene Farbe sei complementär zur zurückgeworfenen und nach der Theorie der Farben dünner Blättchen zu erklären. In seinem Lehrbuch der Optik führt Herschel[8]) zwei zuerst von Prout untersuchte Substanzen und dann besonders den Flussspat von Alston Moor als Körper an, die die erwähnte Doppelfarbe zeigen. Er hält diese für eine Oberflächenfarbe und glaubt, ein Analogon zu den Farben dünner Blättchen vor sich zu haben. Der Versuch, die Farbe durch Polieren von der Oberfläche zu entfernen, misslingt jedoch. Man muss sich billig wundern, dass Herschel überhaupt diesen Versuch gemacht hat, und dass er übersehen konnte, dass die Fluorescenz auch aus dem Innern des Krystalls kommt.

Brewster[9]) bemerkte dies sogleich. Er untersuchte Flussspathkrystalle aus Alston Moor und aus Derbyshire sowie eine Anzahl Glassorten und

---

1) F. Gehler, Physikalisches Wörterbuch, II. Aufl. Leipzig 1827, Bd. II. Abth. 1. S. 114.
2) H. Wilde, Geschichte der Optik Bd. I. Berlin 1838. p. 291. p. 333.
3) Th. Hoh, Zur Geschichte der Fluorescenz. Pogg. Ann. **131**. p. 658—659 (1868).
4) H. Emsmann, Zur Geschichte der Fluorescenz. Pogg. Ann. **133**. p. 175—176. (1868).
5) H. Burkhardt, Historische Notizen. a) Fluorescenz. Pogg. Ann. **133**. p. 658—652 (1868).
6) G. Berthold, Zur Geschichte der Fluorescenz. Pogg. Ann. **158**. p. 620—625 (1875).
7) R. J. Haüy, Traité de Mineralogie, Paris 1801 T. I. p. 512, 521*.
8) J. Herschel, Treatise on light. § 1076. — Vom Licht, Aus dem Englischen übersetzt von S. E. C. Schmidt, Stuttgart 1831, § 1076.
9) D. Brewster, On the colours of natural bodies. Edinb. Trans. **12**. p. 542 (1833). — Rep. Brit. Ass. 1832. p. 547—548. — On a new phenomenon of colour in

Lösungen von Farbstoffen, unter ihnen besonders alkoholische Auszüge aus Lorbeerblättern, sowie Orcin [1]). Das Sonnenlicht wurde mit Hülfe einer Linse zu einem Lichtkegel vereinigt, und das zu prüfende Objekt in diesen hineingebracht. Brewster findet, dass viele Flussspathe aus Schichten bestehen, die in der angegebenen Weise beobachtet, entweder weiss erscheinen, oder das blaue Licht zeigen. Dieses selbst kommt nicht nur von der Oberfläche, sondern auch aus dem Innern des Krystalls. Bei einzelnen Varietäten leuchtet der Krystall unabhängig von der Schichtung, die man an der Färbung in ihm erkennt. Spalten oder Blasen im Innern sind nicht die Ursache der Lichterscheinung, die Brewster als eine Art innerer Dispersion des Lichtes (Diffusion) ansieht. Er sagt: „It must be produced by extraneous matter of a different refractive power from the spar introduced between the molecules of the crystal during its formation“. Auch denkt Brewster an Thermoluminescenz und Phosphorescenz. Die Chlorophylllösung sendet rothes, ein Extract aus dem Stechapfelsamen grünes „Dispersionslicht“ aus.

583. Doch auch diese Beobachtung Brewsters theilte zunächst das Schicksal ihrer Vorgänger. Als Herschel 1845 seine Untersuchung über die Fluorescenz von Chininlösung drucken liess [2]), kannte er nur eine Bemerkung in der Geschichte der Optik von Priestley über das nephritische Holz. Er glaubte jedoch, dass die Erscheinung bei diesem verschwinde, wenn man den Extract filtrire. Herschel findet, dass Lösungen von Chininsulfat auf der Oberfläche eine himmelblaue Farbe zeigen. Er löst 1 Theil Chininsulfat in einprozentiger Essigsäure, füllt die Lösung in eine lange Röhre und hält sie gegen einen schwarzen Hintergrund. Dann sieht er die sonst wasserklare Flüssigkeit auf der Oberfläche und in der unmittelbaren Nähe der Wände in himmelblauer Farbe leuchten. Dass die Wände ohne Bedeutung sind für die Entstehung der Farbe, erkennt Herschel an Luftblasen, die sich in der Flüssigkeit befinden. Er findet weiter, dass auch dünne Schichten leuchten, z. B. der Rest der Flüssigkeit, der an den Wänden der Röhre haftet, wenn man diese entleert hat. Diese Beobachtung bestärkt Herschel in der Meinung, die Erscheinung sei eine Art von Oberflächenfarbe, die von einer dünnen, aber messbar dicken Schicht an der dem Lichte zugewendeten Seite der Flüssigkeit herkomme, obwohl er gelegentlich einmal sieht, dass das blaue Licht bis ins Innere der Flüssigkeit hineinreicht. Mit einem Prisma

---

certain specimens of fluor spar. Rep. Brit. Ass. Manchester 1838, Not. p. 10. — On the dichroism of a solution of stramonium in aether. ib. Not. p. 14. — Später findet Brewster, dass die letzgenannte Lösung roth fluorescire (vergl. Pogg. Ann. **73**. p. 531 (1846)); er hat also wohl lediglich Chlorophylllösung untersucht.

1) Vergl. Bd. III. p. 526 unter Orseille, ferner Bd. I. p. 42, Geschichte der Spectroscopie.

2) J. Herschel, On a case of superficial colour presented by a homogeneous liquid, internally colourless; Phil. Trans. (1845) p. 143—147. — On the epipolic dispersion of light, being a supplement to a paper entitled: On a case etc. Phil. Trans. (1845) p. 147—153. Uebersetzt und mit kritischen Bemerkungen versehen von E. Verdet, Ann. chim. phys. (3). **38**. p. 378—381 (1853).

beobachtet, erweist sich das blaue Licht als nur aus brechbaren Strahlen bestehend, das rothe Ende des Spectrums fehlt gänzlich. Mit einem Turmalin findet Herschel keine Spur von Polarisation.

In einem Zusatze zu der ersten Arbeit führt Herschel weiter den Namen epipolische Dispersion (von ἐπιπολή Oberfläche) für die Erscheinung ein. Er stellt dann den Satz auf, dass ein einmal epipolisirtes Lichtbündel nicht zum zweiten Male epipolisirt werden könne, und beweist dies auf verschiedene Weise. Ein Stück Glas wird in die Flüssigkeit getaucht, allein die blaue Farbe tritt nicht wieder an der Glasoberfläche auf. Wird in ein weites, mit Wasser gefülltes Reagensrohr ein engeres mit Chininlösung eingetaucht, so sieht man die blaue Farbe nur innen, füllt man das Wasser in das innere Rohr, die Chininlösung in das äussere, so ist die Farbe nur an der äusseren Grenze zu bemerken; betrachtet man endlich ein Stück Flussspath durch eine geschwärzte Röhre, so sieht man die blaue Fluorescenz. Diese verschwindet, sobald man ein Gefäss mit Chininlösung in den Weg der auf den Flussspath fällenden Strahlen bringt. Herschel untersucht nochmals das Spectrum des Fluorescenzlichtes und findet nun, dass es ohne dunkle Linien ist und aus Grün, Blau, und ein wenig Gelb besteht. Ausser dem Chinin zeigte auch das Aesculin in saurer Lösung, sowie Colophanöl[1]) das gleiche blaue Leuchten.

Obwohl nun Herschel eine Reihe werthvoller Beobachtungen gemacht hat, ist es ihm nicht gelungen, von dem falschen Wege abzukommen, auf den er durch seine früheren Beobachtungen am Flussspath gerathen war. Zu diesem ersten Irrthum kam der zweite, zu glauben, dass das Licht, das einmal Fluorescenz erregt habe, unfähig sei, dies ein zweites Mal zu thun; Herschel wurde dazu durch den zufälligen Umstand geführt, dass alle benutzten Substanzen blau fluoresciren, und dass er zwar die Chininlösung vor den Flussspath, nicht aber diesen in den Weg der Lichtstrahlen vor die Chininlösung brachte. So übersah er, dass sein Satz nur für ein und denselben Körper gilt.

Es ist nicht ohne Interesse zu sehen, wie Herschel trotz dieser Fehler die Erscheinungen erklärt. Er nimmt Diffusion an der Oberfläche an. Dann hätte das durchgelassene Licht die Complementärfarbe zeigen müssen. Dies ist nun nicht der Fall, da das durchgelassene Licht weiss erscheint. Herschel erklärt dies, indem er annimmt, nur ein kleiner Theil des weissen Lichtes würde der blauen Farbe beraubt. Das so entstehende schwache Orange könne dem Rest des weissen Lichtes gegenüber nicht bemerkt werden. Weiter sieht man das blaue Licht nur von vorne oder von der Seite; dies soll nach Herschel von der Absorption der Flüssigkeit herkommen, die für blau opak sei. Auffallender Weise hat jedoch Herschel gar nicht versucht, ob Chininlösung wirklich das blaue Licht absorbire, er würde sonst gefunden haben, dass seine Erklärung falsch ist. Die Lösung der Aufgabe hing davon

1) Vermuthlich das kampferähnliche Oel aus Bursera paniculata Lam.

ab, dass sich Herschel die Frage vorlegte, ob das absorbirte und das „dispergirte" Licht die gleiche oder ob sie verschiedene Farben besitzen. Herschel kam dieser Fragestellung nahe, allein es gelang ihm nicht, den entscheidenden Schritt zu thun. Unglücklicherweise liegt die Absorption der Substanzen, an denen man zuerst die Fluorescenz untersucht hat im Ultraviolett. Es kann kaum zweifelhaft sein, dass man ohne diesen Umstand früher auf den richtigen Weg gekommen wäre.

584. Die Arbeit von Herschel gab Brewster Veranlassung, sich von neuem mit dem Gegenstand zu beschäftigen [1]). Er macht zunächst die Priorität seiner Beobachtungen geltend und prüft dann die Beobachtungen von Herschel, die so wenig zu seiner Theorie der „inneren Dispersion" passen. Zunächst untersucht er eine Anzahl Varietäten von Flussspath in konvergentem Lichte und findet, dass, entgegen den Angaben Herschels, das Licht auch aus der Tiefe komme, und dass auch Licht wirksam sei, das durch bunte Gläser gegangen sei. Herschel habe offenbar zu schwach belichtet. Auch Uranglas und andere Substanzen zeigen die gleiche Eigenschaft.

Wenn der Lichtkegel in Chininlösung fällt, so kommt auch hier blaues Licht aus dem Innern der Flüssigkeit, wenn auch die Intensität mit der Länge des Lichtweges abnimmt. Ebenso verhält sich Aesculinlösung. Am hellsten zeigt sich die Lichterscheinung, wenn man senkrecht zur Achse des Lichtkegels beobachtet (dieser steht senkrecht auf der Flüssigkeitsoberfläche.) Brewster erklärt das aus der grösseren Dicke der leuchtenden Schicht, während die spezifische Helligkeit von oben nach unten abnehme. In weiterem Gegensatz zu Herschel schliesst Brewster dann aus seinen Versuchen, dass ein einmal dispergirter (epipolisirter) Strahl noch weiter epipolisirt werden könne, wenn die Flüssigkeit nicht so dick sei, dass sie alles dispergirbare Licht wirklich dispergire; ferner, wenn das Licht der Fähigkeit zu dispergiren beraubt erscheine, so liege dies nicht daran, dass es eine Fähigkeit verloren habe, die es früher besass (z. B. an der Oberfläche), sondern daran, dass es aller dispergirbaren Strahlen beraubt sei, die es enthielt. Die innere Dispersion sei mit der Absorption zu vergleichen; bei der letzeren werde das Licht ausgelöscht und unsichtbar, bei der ersteren dispergirt und sichtbar; das durch Absorption ausgelöschte Licht werde gleichsam durch die Dispersion wieder sichtbar gemacht.

Hiermit stellt sich Brewster immer noch entschieden auf den falschen Standpunkt, dass das emittirte und absorbirte Licht von gleicher Wellenlänge sein müsste, er sieht also die Fluorescenz als eine Art von Resonanzvorgang an, ohne sich jedoch über diesen klar auszusprechen.

Auch die Beobachtungen Herschels über den Polarisationszustand erweisen sich als nicht völlig zutreffend. Das von der Chinin- oder Aesculin-

---

1) D. Brewster, On the decomposition and dispersion of light within solid and fluid bodies. Edinb. Trans. **16**. II. p. 111—123 (1846). — Phil. Mag. (3) **32**. p. 401—412 (1848). — Pogg. Ann. **73**. p. 531—548 (1848). — Vergl. auch Bd. I. p. 42.

lösung ausgehende Licht besteht aus zwei verschiedenen Theilen. Das weisslich aussehende Licht ist polarisirt, es ist offenbar das an der Oberfläche und im Inneren reflectirte und gebrochene Licht; der blaue Theil jedoch ist unpolarisirt. Beim Uranglase findet Brewster nur unpolarisirtes Licht. Auch wenn man ein Bündel polarisirten weissen Lichtes in die Chininlösung fallen lässt, tritt der blaue Lichtkegel auf; das blaue Licht ist jedoch unpolarisirt.

Diese Beobachtung passt nun durchaus nicht zu der Theorie Brewsters. Er sucht aber trotzdem daran festzuhalten, dass die innere Dispersion ein Specialfall der Diffusion sei, indem er annimmt, in der Flüssigkeit befinde sich eine grosse Anzahl doppelbrechender Krystalle mit verschieden gerichteten Achsen, an deren Rückflächen das „epipolisirte" Licht reflectirt werde. Bei der Discussion der verschiedenen Ursachen, die den Verlust des Polarisationszustandes erklären könnten, kommt Brewster der richtigen Auffassung nahe, er spricht sogar davon, dass das Bündel „gleichsam" selbstleuchtend sei, allein auch ihm gelingt der entscheidende Schritt nicht.

585. Es ist Stokes, der diesen Schritt that und bald darauf in einer grossen Abhandlung mit bewundernswerthem Scharfsinn und experimentellem Genie die Natur der so lange vergebens untersuchten Erscheinung aufklärte [1]).

Stokes geht aus von der Frage nach der Natur des „epipolisirten Lichtstrahles". Dieser hat scheinbar seine Farbe nicht geändert; trotzdem hat er nach dem Durchgang durch eine dünne Schicht von Chininlösung die Fähigkeit eingebüsst, in demselben Medium wieder das blaue Licht hervorzurufen. Nicht die geringe Dicke der epipolisirenden Schicht ist das Wunderbare. Die Frage lautet: Wodurch unterscheidet sich epipolisirtes Licht von anderem, das nicht diese Modification erfahren hat? Während weiter das Licht, das das Leuchten erregt, nur im Stande ist, dünne Schichten zu durchdringen, vermag das blaue secundäre Licht lange Wege in der Flüssigkeit zurückzulegen. Also müssen beide Lichtarten von einander verschieden sein. Nun ist jedes Licht und jede Farbe durch die Schwingungszahl und den Polarisationszustand völlig charakterisirt. Demnach müssen das epipolisirte Licht und das blaue Licht sich entweder hinsichtlich der Brechbarkeit (Schwingungszahl) oder hinsichtlich des Polarisationszustandes unterscheiden. Zu der letzten Annahme wäre Stokes an sich mehr geneigt, allein sie erweist sich als ganz unbrauchbar. Es bleibt also nur Aenderung der Brechbarkeit. Eine solche ist aber nicht nachzuweisen, da in dem untersuchten Falle das durchgehende und auffallende Bündel die gleiche Farbe haben. Es müssten somit, so schliesst Stokes, entweder die ultrarothen oder die ultravioletten Strahlen eine Aenderung erfahren, d. h. theilweise verschluckt werden. Die Versuche zeigen, dass die zweite Annahme richtig ist. Also

1) Man vergl. Bd. I. p. 43. — G. G. Stokes, On the change of refrangibility of light. Phil. Trans. **143**. II. p. 463—562 (1852). — Phil. Trans. **143**. III. p. 385—386 (1853). — Pogg. Ann. **87**. p. 480—490 (1853) — Pogg. Ann. Ergzbd. IV. p. 177—345 (1854).

handelt es sich bei der Fluorescenz um eine Umwandlung von Strahlen hoher Brechbarkeit in solche geringerer Brechbarkeit.

Berücksichtigt man, zu welcher Zeit die Abhandlung geschrieben ist, so ist der Gedankengang von Stokes nach zwei Richtungen bemerkenswerth. Auf der einen Seite zieht er mit grösster Consequenz einen Schluss, der Stokes selbst und seinen Zeitgenossen als äusserst kühn galt, da sie annahmen, der Satz von der Unveränderlichkeit des Brechungsvermögens homogenen Lichtes stehe einer solchen Folgerung entgegen[1]). Weiter war damals über das ultraviolette Sonnenspectrum überhaupt nur wenig bekannt, so dass Stokes selbst erst im Laufe seiner Untersuchung Erfahrungen über ultraviolette Absorption und Verwandtes sammeln musste. Auf der anderen Seite vermisst der heutige Leser den uns so nahe liegenden energetischen Gedankengang.

Nachdem Stokes so den Schlüssel zu dem neuen Gebiete gefunden hat, durchsucht er es systematisch. Er entwickelt experimentelle Methoden zur Untersuchung der neuen Erscheinung, die sich nunmehr als weit verbreitet erweist. Bei der Untersuchung zahlreicher Körper kommt er zum Schlusse, dass stets das erregte Licht weniger brechbar sei, als das erregende. Er findet, dass der Polarisationszustand des einfallenden Lichtes ohne Bedeutung ist. Er wendet die Fluorescenz an zur Untersuchung ultravioletter Emission und Absorption und benutzt sie auch schon zum Nachweis bestimmter Körper. Auch unterlässt er nicht, was damals noch nothwendig schien, die Fluorescenzerscheinungen zum Nachweise der qualitativen Gleichheit der chemischen, sichtbaren u. a. Strahlen zu verwenden. Endlich entwickelt Stokes brauchbare Vorstellungen über die Theorie des ganzen Vorganges und gibt diesem selbst den Namen, mit dem wir ihn noch heute bezeichnen.

In seiner ersten Abhandlung schon[2]) schlägt Stokes die dem Worte Opalescenz nachgebildete Bezeichnung Fluorescenz vor, braucht aber meist noch Benennungen wie „innere Dispersion" (internal dispersion Brewsters) oder dispersive Reflexion (dispersive reflexion). Später versucht es Stokes mit „degradation of light" oder „dependent emission"; er adoptirt aber schliesslich den Namen Fluorescenz, da dies die einzige Bezeichnung sei, die keine Hypothese involvire. Stokes hat auch daran gedacht, den Namen der Phosphorescenz auf die von ihm untersuchten Erscheinungen auszudehnen, aber diesen Gedanken bald wieder verworfen, da die Phosphorescenz durch ihren zeitlichen Verlauf streng von der Fluorescenz geschieden sei; dabei sagt er freilich „It is quite conceivable that a continuous transition may hereafter be traced by experiment from one phenomenon to the other, but no such transition has yet been traced, nor is it by any means certain, that the phenomena are not radically distinct." Wir haben bereits früher der Arbeiten gedacht, durch die dieser Uebergang später hergestellt worden ist.

---

1) Man vergl. z. B. die Bemerkungen Verdets, Ann. chim. phys. (3) **38**. p. 378—381 (1853).

2) G. G. Stokes, On the change etc. Phil. Trans. **143**. II. p. 479 (1852).

586. Da die Stokes'sche Abhandlung das Fundament zur Lehre von der Fluorescenz gelegt und auf den verschiedensten Gebieten Anstoss zu neuen Untersuchungen gegeben hat, so wollen wir der Angabe des Gedankenganges und der wichtigsten Resultate eine Analyse der Theile der Abhandlung folgen lassen, die für unseren jetzigen Zweck unmittelbare Bedeutung haben.

§ 1—13. Es wird die Vermuthung ausgesprochen und bewiesen, dass die chemischen Strahlen im äussersten Ultraviolett die Fluorescenz bewirken, und dass diese von anderer Brechbarkeit ist, als die absorbirten Strahlen. Beweis: 1) mit Hülfe gefärbter Gläser, die die ultravioletten Strahlen auffangen, das Fluorescenzlicht aber durchlassen. 2) Es wird ein Spectrum entworfen; die Chininlösung fluorescirt in dem ultravioletten Theil desselben.

§ 13. Beschreibung von vier Methoden zur Untersuchung von Fluorescenzerscheinungen. Die erste besteht darin, dass ein absorbirendes Mittel zunächst in den Weg des einfallenden Lichtes, dann zwischen Auge und Substanz gehalten wird; ein Unterschied der Färbung zeigt im allgemeinen Fluorescenz an. Die zweite Methode besteht in der Erzeugung eines übrigens unvollkommenen Spectrums auf den zu untersuchenden Körpern. Sonnenlicht fällt direkt vom Heliostaten auf mehrere Prismen und nach dem Austritt aus diesen auf eine kleine Linse von geringer Brennweite, die sich in einem Schirme befindet, der unmittelbar hinter dem letzten Prisma aufgestellt ist. Bei der dritten Methode werden die Prismen in grosser Entfernung von einem Spalte aufgestellt, und es wird mit Hülfe einer Linse von grosser Brennweite ein ziemlich ausgedehntes und reines Spectrum entworfen. Durch dieses wird der zu prüfende Körper hindurch geführt. Bei der vierten Methode endlich verfährt Stokes ebenso wie bei der dritten. Er bringt jedoch an den Ort des Spectrums eine kleine Linse in einer Blende, vor der sich ein Spalt befindet. Das durch die Linse vereinigte homogene Licht fällt auf die Substanz. Man beobachtet durch ein Prisma.

§ 14—20. Die Untersuchung einer Lösung von Chininsulfat zeigt, dass nur die Strahlen von $G\,{}^1\!/_2\,H$ ab wirken, dass das Fluorescenzlicht unpolarisirt ist und sich dadurch leicht von dem falschen Lichte trennen lässt, dass ferner die Richtung der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes ohne Einfluss ist. Nur das Licht wirkt, das absorbirt wird. Erregt man das Fluorescenzlicht, indem man von $G\,{}^1\!/_2\,H$ ab immer kürzere Wellen benutzt, so besteht das Fluorescenzlicht zunächst nur aus Roth, nachher kommen die übrigen Farben des Spectrums hinzu.

§ 21—24. Anwendung der Fluorescenz zur Untersuchung des Sonnenspectrums bis zur Linie p[1]).

§ 25—30. Falsches Licht, Benennung der Erscheinung, Einfluss der Absorption auf die Farbe des Fluorescenzlichtes. Falsches Licht tritt nur in trüben oder wenigstens opalescirenden Lösungen oder Körpern auf; man erkennt

---

1) Vergl. hierzu Bd. I. Kap. I.

es an seiner Polarisation, ferner an dem mehr funkelnden Aussehen, das der fluorescirende Körper bietet. Ueber die Benennung ist bereits berichtet worden. Von dem Einfluss der Absorption bemerkt Stokes, dass er nicht wie bei der gewöhnlichen Zerstreuung des Lichtes durch eine Variable, nämlich durch die Absorption der Flüssigkeit auf dem Wege des Lichtes dargestellt werde, sondern durch zwei Veränderliche, den Weg des erregenden und den Weg des Fluorescenzlichtes.

§ 31—46. Die Fluorescenz erweist sich als sehr weit verbreitet; bei Pilzfarbstoffen und anderen Pflanzenextracten zeigt sie sich fast allgemein. Stokes studirt das Fluorescenzlicht in seiner Zusammensetzung und Abhängigkeit vom erregenden Lichte bei einer grossen Anzahl von Substanzen. In allen Fällen ist das Fluorescenzlicht von kleinerer Schwingungszahl als das erregende Licht. (Stokes'sche Regel). Flussspath zeigt neben seinem blauen Fluorescenzlicht noch rothes. — Die beiden letzten Resultate Stokes haben, wie wir noch sehen werden, den Anstoss zu einer Reihe weiterer Versuche gegeben.

§ 47—83. An der Untersuchung einer Reihe von Körpern mit discontinuirlichen Fluorescenzspectren (z. B. Chlorophylllösungen, Uranglas) erkennt Stokes die Beziehung, die zwischen einzelnen Absorptionsbanden und Fluorescenzbanden besteht. Das plötzliche Auftreten von Fluorescenzlicht, sobald Licht von bestimmter Wellenlänge auffällt, wird verglichen mit dem Uebergang von Hell zu Dunkel beim Grenzwinkel der Totalreflexion. Die „Stokes'sche Regel" wird formulirt.

§ 84. Graphische Darstellung des Fluorescenzvermögens und der Stokes'schen Regel. Das einfallende Licht habe die Intensität Eins. In einem rechtwinkligen Coordinatensystem sei die x-Coordinate die Wellenlänge[1]) des einfallenden, die y-Coordinate die Wellenlänge des erregten Lichtes. Die z-Coordinate stelle die zu Werthpaaren x, y gehörigen Intensitäten dar. Dann wird das Fluorescenzlicht durch eine Fläche dargestellt, die ganz im ersten Octanten liegt, da x, y, z nothwendig positiv sein müssen. Die Stokes'sche Regel sagt aus, dass man alle Punkte, in denen z grösser ist als Null, in der xy-Ebene absondern kann, indem man eine Gerade zieht, die den Winkel zwischen der x-Axe und der y-Axe halbirt.

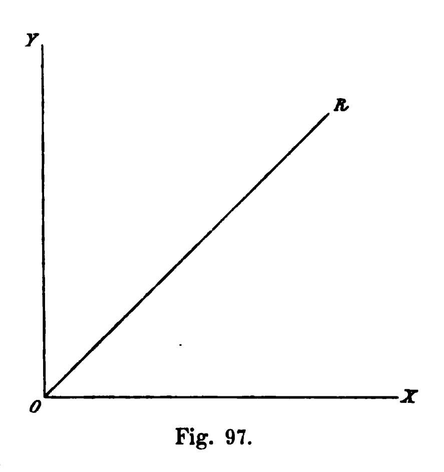


Fig. 97.

Die Fluorescenzfläche liegt dann ganz in dem räumlichen Abschnitt YOR (Fig. 97). Legt man Ebenen senkrecht zur x-Achse, so gibt ihr Querschnitt mit der Fluorescenzfläche die Intensitätscurve des Fluorescenzspectrums für eine gegebene, erregende Wellenlänge. Querschnitte parallel der xz-Ebene liefern durch ihren

1) Stokes spricht von Brechungsvermögen.

Flächeninhalt in ohne Weiteres ersichtlicher Weise die Intensität einer bestimmten Wellenlänge des erregten Spectrums bei Erregung mit inhomogenem Lichte.

§ 85. Beispiele zu der beschriebenen Darstellung.

§ 87. Fluorescirende Substanzen sind als selbstleuchtend anzusehen. Stokes ist der Ansicht, dass sie nach allen Richtungen mit gleicher Intensität strahlen. Sie unterscheiden sich ihrem Aussehen nach in charakteristischer Weise von trüben Medien.

§ 87—99. Stokes findet, dass mit fluorescirenden Lösungen getränkte und dann getrocknete Papiere, ebenso wie gewöhnliches Schreibpapier, das Sonnenspectrum weit ins Ultraviolett hinein zeigen. Er hält die Erscheinung für Fluorescenz.

§ 100—104. Beschreibung der Methode der gekreuzten Prismen. Das Spectrum auf der fluorescirenden Substanz, zusammen mit dem von ihm erregten Fluorescenzlicht nennt Stokes das primäre Spectrum, das Spectrum des erregenden Lichtes das primitive Spectrum, das Spectrum des Fluorescenzlichtes das derivirte Spectrum. Die Stokes'sche Regel zeigt sich darin, dass das letzgenannte niemals über das primitive Spectrum hinausreicht.

§ 105—136. Da die Fluorescenzmaxima in einem reinen Spectrum selten sehr scharf begrenzt sind, so ändert Stokes die Methode der gekreuzten Prismen ab, um bei unreinem, aber hellerem und schmälerem primären Spectrum, ein helleres und reineres derivirtes Spectrum zu erhalten. Dazu erzeugt er das fluorescenzerregende Spectrum mittels eines Spaltes, der in dem Hauptschnitt des ersten Prismas liegt. Diese Methode nennt Stokes die Methode des „linearen Spectrums". Er untersucht alle möglichen flüssigen und festen Substanzen und findet einen grossen Theil von ihnen wirksam. Dabei gehen jedoch Fluorescenz- und Phosphorescenzerscheinungen durcheinander.

§ 137—164. Untersuchung zahlreicher Uranverbindungen, ohne dass principiell Neues beobachtet würde.

§ 165—166. Eine Anzahl natürlicher Krystalle fluorescirt; da jedoch die Farbe des Lichtes sich von Varietät zu Varietät ändert, so ist Stokes der Meinung, dass fremde Substanzen in den Krystallen die Ursache der Fluorescenz seien. Eine Ausnahme machen allein die Uranmineralien.

§ 167—168. Fluorescenz gefärbter Gläser.

§ 169—173. Schwierigkeit, falsche Fluorescenz von echter zu unterscheiden. Beide können gleichzeitig auftreten (Lycopodiumsamen in Wasser) (Phosphorescenz!); auch ist der Polarisationszustand nicht immer entscheidend, denn bei bestimmter Einfalls- und Beobachtungsrichtung kann auch falsches Fluorescenzlicht unpolarisirt sein, z. B. wenn es von suspendirten Gasblasen herrührt. Endlich ist auch die Stokes'sche Regel kein sicheres Criterium, da es unter Umständen schwierig ist festzustellen, ob sie verletzt ist.

§ 174—178. Entstehung der Körperfarben.

§ 179—183. Körper, die nur falsche Fluorescenz zeigen, sind nicht optisch klar, während fluorescirende Körper optisch klar sein können; das Licht ist bei den ersten immer polarisirt. Benutzt man polarisirtes Licht zur Beleuchtung, so kann man bei der Untersuchung der Fluorescenz das falsche Licht unterdrücken.

§ 184. Durch Erhitzen nimmt die Empfindlichkeit von gewöhnlichem Glas und von Uranglas ab. Die Empfindlichkeit der Lösungen bleibt ungeändert.

§ 185—188. Einfluss der Concentration. Stokes findet, dass man die Verdünnung sehr weit treiben kann, ehe die Fluorescenz unmerklich wird, obwohl dies, wie zu erwarten, schliesslich eintritt. Andererseits war für Stokes überraschend, dass die Fluorescenz bei zunehmender Concentration der fluorescirenden Lösung ein Helligkeitsmaximum besitzt und schliesslich sehr schwach wird, wenn die Lösung concentrirt genug ist. Denn es sei natürlich, anzunehmen, dass jedes Molecel die gleiche Menge Licht unabhängig von der Concentration absorbire und emittire, woraus dann für die Fluorescenz das Beer'sche Gesetz folgen würde. Allein die Versuche zeigen, dass dies nicht gilt, ausser wenn die Lösungen sehr verdünnt sind. Stokes erklärt die Abweichung durch die gegenseitige Beeinflussung der sich nähernden Molecüle. Unter der Annahme, dass sowohl der Bruchtheil q des in jedem Volumenelement absorbirten Lichtes wie der unter den gleichen Umständen emittirte Bruchtheil r des einfallenden Lichtes der „Intensität“ des letzteren proportional sei, berechnet Stokes ferner noch die „Intensität“ des Fluorescenzlichtes und findet sie gleich $\frac{r}{q+s} S_0$, wo s den von einem Volumenelement absorbirten Bruchtheil des Fluorescenzlichtes bezeichnet. Kann man die Absorption des letzteren vernachlässigen, so ergibt sich $\frac{r}{q} S_0$, so dass man aus dem Vergleiche von S und S_0 die Grösse $\frac{r}{q}$ für verschiedene Concentrationen bestimmen könnte. Wie man sieht, braucht Stokes hier den Ausdruck Intensität in unzulässiger Weise, auch leidet die Ableitung an weiteren Mängeln, auf die wir später zurückkommen werden.

§ 189—192. Infolge seiner Fluorescenz (Phosphorescenz) fälscht weisses Papier die Spectralfarben, wenn man es als Schirm gebraucht. Vorzüge verschiedener Fluorescenzschirme.

§ 193. Fluorescirende Lösungen sind geeignet, um den Gang von Lichtstrahlen zu demonstriren. Man benutzt am besten Aesculinlösung und schaltet ein blaues Gas in den Gang der Strahlen ein.

§ 194—196. Anwendung der Fluorescenz zu Absorptionsbestimmungen im Ultraviolett.

§ 197—204. Wirksamkeit verschiedener Lichtquellen. Stokes entdeckt, dass zahlreiche Lichtquellen, die wenig sichtbare Strahlen aussenden, reich sind an violetten. Quarzapparate sind nothwendig.

§ 205—214. Chemische Einflüsse; Säurezusatz (z. B. *HCl* zu schwefelsaurem Chinin) zerstört oft das Fluorescenzvermögen. Auch ein Salz (z. B. *NaCl*) hat oft denselben Einfluss. Durch Zusatz von Alcalien lässt sich das Fluorescenzvermögen wiederherstellen. Auch Alcohol kann ähnlich wirken, wie eine Säure (z. B. wenig Alcohol zu einer Lösung von Urannitrat in Wasser). In einzelnen Fällen fluorescirt eine Lösung nicht, auch wenn der gelöste Körper in festem Zustande fluorescirt (z. B. Urannitrat gelöst in Aether.)

§ 215—216. Veranlasst durch theoretische Gründe, die er aber erst später (§ 235) angibt, stellt Stokes die beiden folgenden Versuche an. Er leitet an dieselbe Stelle einer fluorescirenden Flüssigkeit, wo die ultravioletten Strahlen eines Spectrums auffallen, auch die rothen und gelben Strahlen. Die fluorescenzerregende Wirkung der ultravioletten Strahlen bleibt dann ungeändert. Bei dem zweiten Versuche lässt Stokes zwei Bündel blauen Lichtes in eine Lösung von Aesculin fallen. Er beobachtet die Helligkeit des Fluorescenzlichtes an der Kreuzungsstelle und zwar einmal, wenn die Bündel sich wirklich schneiden, das andere Mal, wenn sie räumlich getrennt verlaufen. Da die Helligkeit anscheinend ungeändert bleibt, so schliesst Stokes, dass die Fluorescenz unabhängig von anderweitig und gleichzeitig erregter Fluorescenz sei, und dass die Helligkeit des Fluorescenzlichtes derjenigen des erregenden Lichtes proportional sei.

§ 217—220. Electrische Funken als fluorescenzerregende Lichtquelle. „Phosphorogene" Strahlen sind ultraviolette. Auch diese kann man unter Umständen bis weit hinaus ins Ultraviolett mit dem Auge sehen.

§ 221—225. Aehnlichkeiten und Unterschiede zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz. Zu den letzteren rechnet Stokes den verschiedenen zeitlichen Verlauf beider Erscheinungen und die angebliche Ausbreitung des Phosphorescenzlichtes auf die Umgebung des bestrahlten Theiles der Oberfläche (er bemerkt hierzu, dass das gleiche auch bei Fluorescenz theoretisch eintreten müsse, insofern das Fluorescenzlicht selbst wieder Fluorescenz errege). Endlich meint Stokes, ein Unterschied zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz bestehe auch darin, dass die letztere durch Erwärmen verstärkt werde, die erstere aber nicht.

§ 226—238. Ueber die Ursache der Fluorescenz und der Absorption[1]). Stokes geht davon aus, dass die Fluorescenz eine Art von Selbstleuchten sei, dass also von dem einfallenden Licht Arbeit gethan werde; dies erfordere aber „expenditure of power". (§ 237) Die Absorption des einfallenden Lichtes sei es, die die Energie liefere. Je nachdem die Molecüle frei oder mit anderen Moleceln zu mehr oder weniger festen Verbindungen verknüpft sind, können sie in verschiedener Weise schwingen. Die Erregung erfolgt durch das einfallende Licht. Stokes beschreibt mit Worten ausführlich, wie er sich die Schwingungen denkt. Seine Ausführungen

3) Vergl. auch Bd. I. p. 45.

lassen sich am besten als Umschreibung der Folgerungen bezeichnen, die man aus der Gleichung für eine erzwungene Schwingung ziehen kann, wenn die Schwingungen von solcher Amplitude sind, dass die Kraft, die nach der Ruhelage wirkt, nicht mehr der Elongation proportional ist. Die Sätze Stokes' lassen sich fast unmittelbar in Gleichungen umschreiben und ergeben, wie mir scheint, eine bestimmte Auffassung von Absorption und Fluorescenz, die in überraschender Weise sich den modernen Entwicklungen Schusters[1]) nähert. Stokes sagt: die Molecüle verlieren beständig durch Zusammenstoss ihre Bewegung (§ 232). Es kommt also nicht der Zustand in Betracht, der sich während langer Zeiträume einstellt, sondern der Zustand bei Beginn der erzwungenen Schwingung (§ 232, Schluss). Dann giebt es aber neben dieser letzteren noch eine freie (§ 226, Schluss), die vermutlich die Schwingungsperiode der Atome ist (§ 228). Die freie Schwingung liefert das Fluorescenzlicht, das vielleicht stets, wenn auch in unsichtbaren Spectraltheilen, die Absorption begleitet (§ 237), oder sie führt durch intramoleculare Schwingungen (§ 237 gegen Ende) schlechtweg zur Absorption. Die freien Schwingungen sind aber nicht einfach periodisch (§ 231). Sie liefern daher vermöge der Zerlegung nach dem Fourier'schen Satze (§ 233) mehrere Schwingungen resp. ein continuirliches Spectrum.

Gegen den Einwurf, die Fluorescenzerregung sei additiv, setze also Kräfte voraus, die der Elongation proportional sind (vgl. § 215), schützt sich Stokes durch die Annahme, dass nur ein geringer Prozentsatz der Moleceln einer Flüssigkeit wirklich zur Fluorescenz gelange, dass man bei gleichzeitiger Erregung mittels mehrerer Lichtquellen also nur eine Vermehrung der Zahl der fluorescirenden Moleceln, nicht aber einen Additionsvorgang in einem einzelnen Molekel selbst beobachte.

Auch die Stokes'sche Regel versucht der Autor abzuleiten; er überlegt dazu, dass nur dann die Aetherschwingung die Molecülschwingung aufrecht erhalten könne, wenn die letztere langsamer sei als die erste. Es ist dies einer der wenigen Punkte, in denen Stokes sich mit sich selbst in Widerspruch setzt, da er in § 232 ausdrücklich ausführt, dass man nicht die Vorgänge „in the long run", sondern die kurz dauernden betrachten müsse.

Stokes bemerkt in § 229 auch schon, dass eine detaillirte Erklärung der Fluorescenz nicht möglich sei, da diese, mehr noch als die Polarisationserscheinungen, im engsten Zusamenhange mit der chemischen Natur der Körper stehe und vielleicht benutzt werden könne, um Schlüsse über die letztere zu ziehen.

§ 239—240. Liste empfindlicher fluorescirender Substanzen, Folgerungen und Zusätze.

---

1) A. Schuster, Introduction to the theory of optics, London 1904. p. 254. — Ins Deutsche übersetzt von H. Konen, Leipzig 1907. — Bei der obigen Deutung der Ausführungen Stokes' sollen diese natürlich nicht mit den expliciten Rechnungen Schusters in eine Linie gestellt werden.

§ 241—246 [1]). Beschreibung einer Methode, um auch schwache Fluorescenzen nachzuweisen. Stokes nimmt an, man habe zwei Medien, die complementäre Theile des Spectrums absorbiren. Hält man beide vor das Auge, so wird alles Licht absorbirt. Das gleiche findet statt, wenn man das eine Medium zwischen den zu prüfenden Körper und die Lichtquelle, das andere zwischen das Auge und den geprüften Körper bringt, vorausgesetzt, dass dieser nicht fluorescirt; sind nun die Medien so gewählt, dass das zwischen Objekt und Lichtquelle befindliche die fluorescenzerregenden Strahlen durchlässt, so sieht man den Körper leuchten, sofern er fluorescenzfähig ist, wenn man durch das zweite, complementäre Absorptionsmedium blickt. Nun lassen sich aber kaum Substanzen finden, die das Spectrum complementär absorbiren, ausserdem würde ein solches Paar von Absorptionsmitteln nur immer zu einer einzigen Substanz passen. Die Folge davon ist, dass der Körper neben seinem Fluorescenzlichte noch falsches Licht aussendet durch innere Reflexion. Diese lässt sich jedoch durch verschiedene Hülfsmittel erkennen. Entweder benutzt Stokes einen dritten gefärbten Körper, der zusammen mit dem ersten Absorptionsmittel zuerst vor den fluorescirenden Körper, das zweite Mal mit dem zweiten Absorptionsmittel direkt vor das Auge gehalten wird. Eine Aenderung der Farbe in beiden Lagen zeigt Fluorescenz an. Auch benutzt Stokes das an einem weissen Porzellantäfelchen reflectirte direkte Licht zum Vergleich, ob Farbenänderungen durch Fluorescenz eintreten.

§ 237—249. Beschreibung von vier von Stokes benutzten Combinatinen (Kobaltglas mit Manganglas, ammoniakalische Kupfersulfatlösung mit gelbem silbergebrannten Glase, Kobaltglas mit Silberglas oder Kupfernitrat mit hellrothem Glase). — Das Verfahren von Stokes setzt voraus, dass die beiden absorbirenden Medien nicht fluoresciren, und dass die Stokes'sche Regel gilt.

§ 250—252. Weitere Methode zur Untersuchung von Fluorescenzlicht. In einen verdunkelten Raum lässt man ein Lichtbündel fallen, das durch einen Absorptionsschirm von den Strahlen befreit wird, welche keine Fluorescenz erregen. Das Licht fällt auf eine weisse Porzellantafel, auf diese bringt man die fluorescirende Substanz. Ueber die Porzellantafel mit der Substanz hält man einen Spalt, so dass man durch ihn die Substanz und auf beiden Seiten ein Stück der Porzellantafel sieht. Dann blickt man durch ein Prisma nach dem Spalte. Man sieht das Spectrum des vom ersten absorbirenden Schirme durchgelassenen Lichtes und übergelagert das Spectrum des Fluorescenzlichtes, ausserdem ist ein Stück des Absorptionsspectrums zu sehen, und zwar in dem Theil des Spaltes, der auch das Fluorescenzlicht empfängt.

§ 253. Mit Hülfe des neuen empfindlichen Verfahrens findet Stokes nun eine weitere grosse Anzahl fluorescirender Körper, zum grossen Theile solche, die wir heute als phosphorescirend bezeichnen, wie Elfenbein, Leder etc.

---

1) G. G. Stokes, Phil. Trans. **143**. III. p. 385 (1853).

Er sieht die Auflösung des Aesculins, wenn ein Stück Kastanienrinde auf Wasser schwimmt, und kann einige frühere Angaben berichtigen.

§ 254—255. Vortheile der verschiedenen Methoden zur Untersuchung fluorescirender Körper.

§ 256. Platincyanide. Schon Brewster[1]) hatte gelegentlich an einem Stücke eines solchen „innere Dispersion" gesehen. Stokes untersucht jetzt eine grössere Anzahl von Doppelsalzen und findet, dass sie alle in festem Zustand fluoresciren, dagegen nicht, wenn sie gelöst werden, und dass das von ihnen ausgesendete Licht polarisirt ist.

587. Die Abhandlung Stokes' erregte sogleich bei ihrem Erscheinen solches Aufsehen, dass dem Verfasser noch im Jahre 1852 die Rumford-Medaille von der Royal Society verliehen wurde. Man begegnet in vielen Arbeiten aus jener Zeit Aeusserungen darüber, wie überraschend und wunderbar die Folgerungen Stokes' vielen seiner Zeitgenossen vorkamen. Die Versuche wurden alsbald wiederholt, und so knüpft sich fast an jeden einzelnen Paragraphen der Stokes'schen Abhandlung eine lange Reihe neuer Arbeiten, die zuweilen einzelne Punkte bestritten, meist aber die Stokes'schen Versuche bestätigten, ohne wesentlich neue Gesichtspunkte aufzustellen. Zunächst machte Becquerel[2]) einen Prioritätsanspruch geltend, der sich darauf stützte, dass er schon früher das ultraviolette Sonnenspectrum mittels Phosphorescenzschirmes untersucht habe. Allein diese Reklamation konnte gegenüber dem Ganzen der Stokes'schen Untersuchung nicht in Betracht kommen. Auch gab die Arbeit von Stokes erst zur Untersuchung des ultravioletten Theiles des Sonnenspectrums und der Spectra anderer Lichtquellen den wirksamen Anstoss. Es ist bereits in diesen Bänden über die Förderung berichtet worden[3]), die die genannten Untersuchungen durch das neue Hülfsmittel der fluorescirenden Schirme und Okulare erfuhren.

Weiter eröffnet die Stokes'sche Abhandlung die unabsehbare Reihe von Publikationen und Notizen, in welchen immer neue fluorescirende Substanzen beschrieben wurden. Die Untersuchung wird in dieser Literatur meistens in durchaus unzureichender Weise geführt und beschränkt sich häufig auf die Angabe der Thatsache der Fluorescenz oder auf die Angabe der Farbe des Fluorescenzlichtes, ohne irgend Genaueres hinzuzufügen. Da ferner die untersuchten Körper nicht immer chemisch genau definirt sind, so haben die Mittheilungen der Verfasser vielfach kaum einen Werth. Wir werden in der Liste der fluorescirenden Substanzen die genannten Arbeiten berücksichtigen, erwähnen sie jedoch hier nur, insofern sie etwas Neues bringen oder durch unmittelbaren Anschluss an Stokes Interesse bieten.

---

1) D Brewster. Rep. Brit. Ass. 1850. Trans. p. 2.

2) E. Becquerel, Réclamation de priorité. Cosmos **4**. p. 509—510 (1854).

3) Bd. I. p. 646—651. Bd. III. p. 149—151.

So ist aus den ersten Jahren nach dem Erscheinen der Stokes'schen Arbeit zu nennen zunächst Stokes selbst[1]) der ebenso wie Fürst Salm-Horstmar,[2]) Gladstone,[3]) Osann,[4]) Mallet,[5]) Govi,[6]) Pisco,[7]) Greiss,[8]) Bence Jones und Dupré,[9]) Harting,[10]) Herapath[11]) u. A.[12]) neue fluorescirende Körper beschrieb und erneut auf die Bedeutung der Fluorescenz für die Erkennung organischer Körper hinwies.[13]) In der Frage, ob gelöstes Platincyanid fluorescire oder nicht, kam es zu einer Discussion

1) G. G. Stokes, On the existence of a second crystallisable fluorescent substance (paviin) in the bark of the horse chestnut. J. chem. Soc. **11**. p. 17—21 (1860).

2) Fürst Salm-Horstmar, Substanz der grünen Infusorien. Pogg. Ann. **93**. p. 159 (1854); Untersuchung des grünen Stoffes mehrerer Infusorien. Pogg. Ann. **97**. p. 331—334 (1856); Ueber die Fluorescenz eines Stoffes aus der Rinde von Fraxinus excelsior. Pogg. Ann. **97**. p. 637—638 (1856); Fluorescenz des Aesculatins. Pogg. Ann. **98**. p. 189—190 (1856); Ueber eine krystallinische Substanz aus der Rinde von Fraxinus excelsior. Pogg. Ann. **100**. p. 607—611 (1857); Ueber die unter gewissen Umständen gelb erscheinende Fluorescenz einer Auflösung von Fraxin. Pogg. Ann. **103**. p. 652—653 (1858); Ueber das krystallisirte Spaltungsprodukt des Fraxins. Pogg. Ann. **107**. p. 237—230 (1859); Ueber die Darstellung einer Glasmasse, welche im elektrischen Licht frei von Fluorescenz ist. Pogg. Ann. **108**. p. 658—651 (1859); Ueber eine fluorescirende Flüssigkeit aus der Wurzelrinde von Rhamnus frangula. Pogg. Ann. **109**. p. 539—541 (1860).

3) J. Gladstone, On the fluorescence exhibited by certain iron and platinum salts. Edinb. Proc. (2) **10**. p. 83—90 (1854). Dazu Edinb. Proc. (2) **13**. p. 165 (1856). — On the fluorescence and phosphorescence of diamonds. Rep. Brit. Ass. 1859 (2). p. 69.

4) G. Osann, Beitrag zur Lehre von der Fluorescenz. Pogg. Ann. **97**. p. 329—331 (1857).

5) J. W. Mallet, Notice of a supposed new case of fluorescence. Amer. J. (2) **23**. p. 434 (1857). — Fluorescence. Amer. J. (2) **25**. p. 300 (1858).

6) Govi, Action des rayons fluorescents sur le diamant. Inst. 1857. p. 274.

7) J. Pisco, Beitrag zur Fluorescenz des Lichtes. Pogg. Ann. **123**. p. 167—171 (1863). — **124**. p. 471—476 (1865).

8) B. Greiss, Ueber Fluorescenz der Auszüge aus den verschiedenen Theilen der Pflanzen. Pogg. Ann. **114**. p. 327—333 (1861). — Pogg. Ann. **123**. p. 171—175 (1863). — Ueber die Fluorescenz des Magnesiumplatinocyanürs. Pogg. Ann. **106**. p. 645—646 (1859).

9) Bence Jones and Dupré, On a fluorescent substance resembling quinine, in animals. Proc. Roy. Soc. **15**. p. 73—93 (1866).

10) P. Harting, Ueber das Absorptionsvermögen des reinen und unreinen Chlorophylls für Strahlen der Sonne. Pogg. Ann. **96**. p. 543—550 (1855).

11) B. Herapath, Eigenschaften gewisser, dem Chinin verwandter Alkaloide und deren schwefelsauren Jodverbindungen. Erdm. J. **72**. p. 104—105 (1857).

12) S. Schönbein, Ueber die Bildung einer fluorescirenden Materie beim Faulen des menschlichen Harns. Erdm. J. **92**. p. 167—168 (1864). — G. C. Le Voir, Notiz über Fluorescenz. Erdm. J. **73**. p. 120 (1858). — J. Dufour, Sur une solution fluorescente tirée du fraxinus ornus. C. R. **51**. p. 31 (1860). — J. Plücker, Neuere Beobachtungen über Fluorescenz. Vergl. Ber. naturf. Ver. Rheinl. **17**. p. 17—18 (1860). — H. Weiss, Die Fluorescenz der Pflanzenfarbstoffe. Ber. naturf. Ges. Bamberg 1860. — R. Th. Simmler, Vermischte Mittheilungen über Fluorescenz. Pogg. Ann. **115**. p. 593—617 (1862). — Notiz über eine aus Rohrzucker erhaltene Flüssigkeit von ausserordentlichem Fluorescenzvermögen. Chem. Centrbl. 1862 p. 378—379. Man vergl. weiter das Verzeichniss fluorescirender Substanzen.

13) G. G. Stokes, On the discrimination of organic bodies by their optical properties. Phil. Mag. (4) **27**. p. 385—395 (1864); On the application of the optical properties of bodies to the determination of organic substances. J. chem. Soc. (2) **2**. p. 304—318 (1864).

zwischen Stokes[1]) und Boettger,[2]) bei welcher der letztere dabei blieb, dass eine concentrirte Lösung des Salzes fluorescire.

Auch mag an dieser Stelle eine weitere Arbeit von Stokes genannt werden, in welcher er 10 Jahre später in anderem Zusammenhange auf die Fluorescenz des Flussspathes zurückkommt[3]) und findet, dass eine specielle Varietät von Flussspath aus Alston Moor, von braunrother Farbe und starker Fluorescenz und Phosphorescenz, neben dem gewöhnlichen blauen Fluorescenzlicht im Lichte einer Funkenstrecke noch solches von rother Farbe zeigt, das weniger tief aus dem Krystall kommt. Stokes zeigt, dass dieses Licht von dem äussersten Ultraviolett angeregt wird, und dass es nur bestimmte Schichten im Krystall parallel den Würfelflächen sind, die das rothe Licht geben. Er fragt sich, ob es eine Substanz sei, die die beiden so verschiedenen Arten von Fluorescenz aussende, und ob es vielleicht verschiedene Absorption sei, die in einem Theile des Krystalls überwiegend die rothe, in dem anderen die blaue Fluorescenz hervortreten lasse. Allein ein solcher Farbenwechsel widerspricht der Erfahrung, so dass Stokes zu keiner endgültigen Entscheidung über das Phänomen kommt.

Dieses ist in der That erst von Becquerel und in allerjüngster Zeit von Morse[4]) aufgeklärt worden, der nachweist, dass die „rothe" Fluorescenz aus einem Linienspectrum besteht, das total verschieden ist von den gewöhnlichen, aus kontinuirlichen Streifen bestehenden Fluorescenzspectren, und dessen Zusammensetzung von der Natur der Lichtquelle abhängt. Die Erscheinung ist im Kapitel Phosphorescenz eingehend besprochen worden.

588. Eine weitere Reihe von Abhandlungen knüpft an die Untersuchung der fluorescenzerregenden Wirkung verschiedener Lichtquellen an, die Stokes begonnen hatte. Da die Wirksamkeit einer Lichtquelle meistens an den Reichthum an ultravioletten Strahlen geknüpft ist, so läuft die Prüfung auf eine Untersuchung des Spectrums hinaus, zu der wir jetzt bessere und wirksamere Mittel haben. Es sollen daher nur einige Arbeiten aus der ersten Zeit nach 1852 hier genannt werden[5]).

---

1) G. G. Stokes, On the alleged fluorescence of a solution of platinocyanide of potassium. Phil. Mag. (4) **10**. p. 95 (1855).

2) R. Boettger, Ueber die Fluorescenz des Kaliumplatincyanürs und die Benutzung des Lichtes von in Sauerstoff verbrennendem Schwefel oder Phosphor zur Erzeugung von Photographieen. Pogg. Ann. **95**. p. 176 (1855); Ueber die Fluorescenz des Kaliumplatincyanürs. Pogg. Ann. **97**. p. 333—334 (1856); Einfachste Bereitungsweise des Kaliumplatincyanürs zu Versuchen über Fluorescenz. Jahresber. Frankf. Ver. 1855—156, p. 24—25.

3) G. G. Stokes, On the long spectrum of the electric light. Phil. Trans. **152**. II. p. 599—612 (1862).

4) H. W. Morse, Studies in Fluorite. Contrib. Jefferson Phys. Lab. **3**. p. 587—613 (1905); Spectra of weak luminescences. Astrophys. J. **21**. p. 83—100, p. 410—417 (1905); man sehe das Kap. V. Phosphorescenz § 521.

5) G. H. Osann, Ueber die Erscheinungen der Fluorescenz mit Hinblick auf die der Phosphorescenz und die des elektrischen Lichtes. Erdm. J. **66**. p. 87—103 (1855); — Einige

Auch benutzte man zunächst verschiedentlich neue Anordnungen [1]) und Demonstrationsversuche [2]), kam damit aber nicht wesentlich über Stokes hinaus; es zeigt sich sogar häufig, dass die Autoren die Arbeit von Stokes nicht einmal sorgfältig gelesen hatten. So verwundert sich z. B. Fürst Salm-Horstmar ganz gewaltig, wenn er die Flüssigkeit auch von der Einfallsseite des Lichtes her fluoresziren sieht [3]). Guillemin [4]) beweist umständlich, dass die Fluorescenz aus dem Innern der Flüssigkeit komme, und dass die fluorescenzerregenden Strahlen nochmals Fluorescenz erregen können, wenn sie durch eine dünne Schicht der gleichen Flüssigkeit hindurchgegangen sind. Endlich findet Müller [5]) aufs neue, dass Fluorescenzmaxima für verschiedene Farben gleichzeitig bestehen können.

589. Auch in der Fortbildung der theoretischen Vorstellungen war man zunächst nicht glücklich. Ångström [6]) beschäftigte sich unmittelbar nach dem Erscheinen der Abhandlung von Stokes mit der Frage, wie man sich den Fluorescenzvorgang zu denken habe. Seine Ausführungen sind jedoch völlig unklar, und er macht sogar noch zwischen der von Brewster beobachteten inneren Dispersion und der von Herschel untersuchten Erscheinung

Bemerkungen über Fluorescenz. Pogg. Ann. **94**. p. 640—642 (1855). — R. Boettger. Über die Fluorescenz des Kaliumplatincyanürs und die Benutzung des Lichtes von in Sauerstoff verbrennendem Schwefel oder Phosphor zur Erzeugung von Photographieen. Pogg. Ann. **95**. p. 176. (1855). — C. H. von Babo und J. Müller, Die fluorescenzerregende Eigenschaft der Flamme des Schwefelkohlenstoffs. Pogg. Ann. **97**. p. 508—510 (1856). — A. Secchi, Sur le phénomène de la fluorescence produit par la lumière électrique. Arch. sc. phys. **31**. p. 212—213 (1856). Benutzt Kohlebogen und sieht undeutlich die Cyanbanden auf Chininpapier. — T. R. Robinson, On fluorescence produced by the aurora. Phil. Mag. (4) **15**. p. 326—327 (1858); das Nordlicht erregt Fluorescenz. — M. Faraday, On phosphorescence, fluorescence etc. Athenaeum 1859. p. 54—56; Neuere Versuche über die innere Dispersion. Pogg. Ann. **89**. p. 627—658 (1853). — J. Plücker, Neue Beobachtungen über Fluorescenz. Verh. Naturh. Ver. Rheinl. **17**. p. 17—18 (1860). Kerzenlicht erregt Chlorophyll. — R. Th. Simmler, Vermischte Mittheilungen über Fluorescenz. Pogg. Ann. **115**. p. 593—617 (1862); glaubt die Pflanzen im Licht der Corona und der Protuberanzen bei einer Sonnenfinsternis fluoresciren gesehen zu haben. — J. J. Oppel, Ueber eine schon bei gewöhnlichem Gas- oder Lampenlicht sichtbar werdende Fluorescenz. Jahrber. Ver. Frankf. 1863-1864. p. 38—39, p. 63—66. — Schrötter, Fluorescenz und chemische Wirkung durch Magnesiumlicht. Erdm. J. **95**. p. 190—192 (1865). — J. F. Pisco, Die Fluorescenz des Lichtes, Wien 1861 bei Gerold, p. 51—63. — W. Eisenlohr, Ueber die Wirkung des violetten und ultravioletten unsichtbaren Lichtes. Pogg Ann. **93**. p. 623—626 (1854).

1) G. H. Osann, Ueber die Erscheinungen der Fluorescenz mit Hinblick auf die der Phosphorescenz und die des elektrischen Lichtes. Erdm. J. **66**. p. 87—102 (1855).

2) J. F. Pisco, Beitrag zur Fluorescenz des Lichtes. Pogg. Ann. **123**. p 167—171 (1863). — Pogg. Ann. **124**. p. 471—476 (1865). — Die Fluorescenz des Lichtes, 114 pp. 8°. Wien 1861, bei Gerold. — Fürst Salm Horstmar, Beobachtungen über Fluorescenz. Pogg. Ann. **98**. p. 343—345 (1856).

3) Fürst Salm-Horstmar, Ueber das dispergirte rothe Licht in der Auflösung des Chlorophylls. Pogg. Ann. **94**. p. 467—468 (1855).

4) C. M. Guillemin, Note sur le phénomène de la fluorescence. C. R. **95**. p. 773—775 (1857).

5) J. Müller, Intermittirende Fluorescenz. Pogg. Ann. **104**. p. 649 (1858); Das Fluorescenzspectrum des elektrischen Lichtes. Pogg. Ann. **130**. p. 137—140 (1867).

6) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. Pogg. Ann. **97**. p. 141—165 (1855).

einen Unterschied. Die Ausführungen Eisenlohrs[1]) sind ebenfalls wenig klar. Er meint, Fluorescenz werde durch Interferenz der kürzesten Wellen hervorgebracht. Er vergleicht den Vorgang mit der Entstehung der Kombinationstöne. Stets entständen nur Summationstöne, so dass rothes Licht plus einer zweiten Farbe stets ultrarothe Fluorescenz liefern müsse. Ultraviolette Strahlen lieferten dagegen sichtbares Licht, das in manchen Fällen aus allen Farben zusammengesetzt sei, also weiss erscheine, in anderen Fällen herrsche jedoch nur eine Farbe vor, „was zum Theil in der ursprünglichen Wellenlänge seinen Grund habe, zum Theil in dem Abstand der reflectirenden Atomschichten des fluorescirenden Körpers". Es ist interessant zu sehen, wie Eisenlohr auf so verworrener Grundlage zu verschiedenen Versuchen gelangt, die dann, wie es so oft geht, seine Theorie bestätigen.

Erst eine Reihe von Jahren später hat Lommel[2]) auf die Idee von den Combinationstönen zurückgegriffen und eine Erklärung der Fluorescenzerscheinungen entwickelt, die das Fluorescenzlicht gleichsam als den Differenzton zwischen den ultravioletten Strahlen und den ultrarothen Eigenschwingungen der Molecüle ansieht. Lommel hat dann später diese Hypothese auch in mathematischer Form ausgebaut. Wir werden noch darauf zurückkommen, in welchem Umfange sie sich dabei als brauchbar herausgestellt hat.

Grailich[3]), der 1857 treffliche Studien über Fluorescenz ausführte, auf die sogleich noch näher einzugehen sein wird, beschränkte sich in seinen theoretischen Auseinandersetzungen darauf, den schon von Stokes aufgestellten Satz zu begründen, dass das Fluorescenzlicht durch Eigenschwingungen der Atome, nicht der Molecüle entstehe, die durch das einfallende Licht angeregt würden.

590. Wie wenig klar damals trotz Stokes noch viele die Natur der Fluorescenzerscheinung erfasst hatten, lehrt eine, durch längere Jahre sich hinziehende Reihe von Arbeiten, die an die Bemerkung von Stokes anknüpfen, dass möglicherweise alle absorbirenden Körper fluorescirten, wenn auch vielleicht unsichtbar im Ultraroth. Zuerst glaubte Salm-Horstmar die von Stokes vermuthete Erscheinung zu finden[4]). Es handelte sich jedoch nur um Erwärmung in Folge absorbirter Sonnenstrahlen; der erwärmte Körper hatte allerdings, nachdem seine Temperatur genügend gestiegen war, Wärme ausgestrahlt. Die gleiche Verwechselung macht dann noch einmal Dammer[5]).

---

1) W. Eisenlohr, Ueber die Wirkung des violetten und ultravioletten unsichtbaren Lichtes. Pogg. Ann. **93**. p. 623—626 (1854).

2) E. Lommel, Versuch einer Theorie der Fluorescenz. Pogg. Ann. **117**. p. 642—645 (1862).

3) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen. 236 pp. 8°, Wien 1858, (beendet 1856).

4) Fürst Salm-Horstmar, Ueber Fluorescenz der Wärme. Pogg. Ann. **113**. p. 54 (1861).

5) O. Dammer, Fluorescenz der Wärme. Pogg. Ann. **115**. p. 658—659 (1862).

Richtig erfassten dagegen Becquerel, Studnicka[1]) und Pierre[2]) die Frage. Die beiden letztgenannten arbeiteten mit einer Thermosäule und versuchten, Wärmestrahlung an fluorescirenden Chlorophyll- oder Aesculinlösungen nachzuweisen. Während Studnicka zu einem positiven Resultate gelangte, kam Pierre zur entgegengesetzten Folgerung. Da die in neuerer Zeit mit verfeinerten Hülfsmitteln unternommenen Versuche, ultrarothe Fluorescenz nachzuweisen[3]), vergeblich geblieben sind, unterliegt es keinem Zweifel, dass Studnicka sich geirrt hat; Pierre sucht auch den Fehler bei Studnicka zu finden und er giebt in der That Ursachen an, die die grossen Ausschläge bei Studnicka erklären können. Es ist jedoch zweifellos, dass beide Anordnungen, sowohl die von Studnicka, wie von Pierre viel zu unempfindlich waren, um Wärmestrahlen nachzuweisen, die an Intensität dem sichtbaren Fluorescenzlicht irgend commensurabel hätten sein können. Wie Pierre übrigens auch schon selbst bemerkt, liefert seine Prüfung daher nur eine noch recht hochliegende obere Grenze für etwa vorhandene ultrarothe Strahlung. Das Gleiche gilt von den früheren Versuchen Becquerels, dessen Thermosäule ebenso unempfindlich war[4]).

591. Der Gedanke, ob es vielleicht einen der Fluorescenz entgegengesetzten Vorgang gebe, in der Art, dass man durch ultrarothe Schwingungen ultraviolette erregen könne, war bereits mündlich von Stokes ausgesprochen worden. Emsmann äusserte ihn dann in einem Artikel über Fluorescenz in Marbachs Lexikon[5]) und glaubte bald darauf[6]), die gesuchte Erscheinung wirklich gefunden zu haben, für die er den Namen „negative Fluorescenz“ vorschlug. Es handelt sich jedoch bei ihm um einen Vorgang, der mit Fluorescenz absolut nichts zu thun hat, nämlich um die Farbenänderung von Quecksilberjodid unter der Wirkung der Strahlen eines heissen Ofens. Unabhängig von ihm kam Akin[7]) auf den Gedanken, es könne vielleicht negative Fluorescenz geben, für die er dann gleich den Namen Calcescenz einführt. Er nennt die ultravioletten Strahlen Ritterische, die sichtbaren Newton'sche und die ultrarothen Herschel'sche Strahlen und rechnet sich 12 mögliche Umwandlungen dieser Strahlen aus, von denen die Fluorescenz eine sei.

---

1) F. J. Studnicka, Ueber die Identität der Licht- und Wärmestrahlen von gleicher Brechbarkeit. Wien Ber. **44**. 2. p. 289—296. (1861).

2) V. Pierre, Ueber die durch Fluorescenz hervorgerufene Wärmestrahlung. Pogg. Ann. **128**. p. 621—628 (1866).

3) B. Donath, Bolometrische Untersuchungen über Absorptionsspectra fluorescirender Substanzen und ätherischer Oele. Wiedem. Ann. **58**. p. 606—662 (1896). — Man vergl. auch weiter unten die Arbeiten von Nichols und Merritt, G. C. Schmidt u. a.

4) E. Becquerel, La lumière, Paris 1867. Bd. I. p. 403; Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Ann. chim. phys. (3) **55**. p. 1—119 (1859).

5) Physikalisches Lexikon von Marbach, 2. Aufl. von Cornelius **6**. p. 1081 (1859).*

6) H. Emsmann, Positive und negative Fluorescenz; Phosphorescenz und Fluorescenz. Pogg. Ann. **114**. p. 651—657 (1861).

7) C. K. Akin, On the transmutation of spectral rays, part I. Rep. Brit. Ass. 1863, p. 33—105.

Den Versuch von Emsmann bezeichnet Akin richtig als nicht in das Gebiet der Fluorescenz fallend, allein seine eigenen Versuche sind auch nicht besser. Er will durch einen Spiegel Wärmestrahlen auf Kalk concentriren oder auf dünnes Blech, um so die gesuchte Fluorescenz zu finden. Das benutzte dünne Platinblech beginnt nun zu glühen, und dies deutet Akin als negative Fluorescenz. Auch meint Akin, das Leuchten gefärbter Flammen sei vielleicht negative Fluorescenz. Ferner beschäftigt sich Akin mit der Theorie der Erscheinung; er meint, emittirte und einfallende Strahlen könnten wohl mit einander interferiren und so das Fluorescenzlicht hervorbringen. Dies könne jedoch nicht, wie Lommel meine, durch Differenztöne entstehen. Gleichzeitig mit Akin hatte auch Tyndall nach negativer Fluorescenz gesucht. Er bezog sich dabei auf das sichtbare Licht, das ein Platindraht aussendet, wenn man ihn in eine nichtleuchtende Wasserstoffflamme bringt. Stokes freilich, dem Tyndall seine Meinung vortrug, belehrte diesen, dass die hohe Temperatur der „Asche" des Wasserstoffes den Platindraht erhitze. Allein Tyndall scheint nicht recht befriedigt von dieser Erklärung gewesen zu sein. Der unausgesprochene Grund seiner Unzufriedenheit lag in der damals schwer verständlichen Beobachtung, dass ein so hoch erhitztes Gas kein sichtbares Licht aussendet.

Es kam zu einem heftigen Streit zwischen Tyndall und Akin[1]), in welchem auf beiden Seiten alles mögliche gerügt wurde, in welchem jedoch der Hauptpunkt unerwähnt blieb, dass es sich bei den genannten Versuchen gar nicht um „negative Fluorescenz" handeln konnte, obwohl beide Autoren die Fluorescenzerscheinungen durch Kennzeichnung ihres zeitlichen Verlaufes schon hinreichend von den untersuchten Glühvorgängen geschieden hatten.

Nunmehr trat Emsmann wieder mit seinen Beobachtungen hervor[2]) und wurde von Akin[3]) erneut widerlegt, während Bohn[4]) zeigte, dass beide Unrecht hätten, und dies auch gegen Akin[5]) vertheidigte[6]). Er

1) C. K. Akin, On calcescence. Phil. Mag. (4) **29**. p. 28—43 (1865). — J. Tyndall, On the history of negative fluorescence. Phil. Mag. (4) **29**. p. 44—45 (1865). — C. K. Akin, Further statements concerning the history of calorescence. Phil. Mag. (4) **29**. p. 136—151 (1865). — J. Tyndall, On calorescence. Phil. Mag. (4) **29**. p. 164 (1865); On combustion by invisible rays. Phil. Mag. (4) **29**. p. 241—244 (1865); Ueber leuchtende und dunkle Strahlung. Pogg. Ann. **124**. p. 36—53 (1865). Man vergl. auch Phil. Mag. (4) **28**. p. 329 (1864) und Phil. Mag. (4) **28**. p. 554 (1865), sowie den Jahrgang 1863 der Saturday review und des Reader. Da beide Autoren mit grösster Breite ihren Ideengang und ihre Gespräche mit anderen Physikern erzählen, bieten die Artikel trotz des unerquicklichen Zankes ein interessantes Bild von dem damaligen Ideenkreise.

2) H Emsmann, Pogg. Ann. **129**. p. 352 (1866).

3) C. K. Akin, Erwiderung auf eine Notiz des Herrn Emsmann. Pogg. Ann. **130**. p. 162—165, **131**. p. 561—564 (1867).

4) C. Bohn, Ueber negative Fluorescenz und Phosphorescenz. Pogg. Ann. **130**. p. 367—393 (1867).

5) C. K. Akin, Ueber Calcescenz und Fluorescenz. Pogg. Ann. **131**. p. 554—561 (1867).

6) C. Bohn, Ueber negative Fluorescenz. Pogg. Ann. **133**. p. 165—177 (1868).

seinerseits verwirrt nun aber die Frage, indem er die Thermoluminescenz des Flussspathes hereinzieht, die auch schon unter dem Einfluss von Wärmestrahlung einsetzt. Allein er zeigt dann doch, dass es nicht die Strahlung, sondern dass es die Erwärmung ist, die die Thermoluminescenz hervorruft, und bringt so die Frage zum Abschluss, indem er den Unterschied der Fluorescenz von allen als Beispiel negativer Fluorescenz angeführten Erscheinungen feststellt. Auch Bohn stellt theoretische Betrachtungen an ohne zu neuen Ergebnissen zu kommen; er neigt der Meinung zu, die Fluorescenz sei ein Interferenzphänomen; dafür spreche ihr Beginn und ihr Erlöschen zugleich mit der erregenden Strahlung.

In der ganzen Auseinandersetzung zwischen Akin, Tyndall, Emsmann und Bohn wird stillschweigend vorausgesetzt, das Stokes'sche Gesetz sei nicht streng gültig; ausserdem wird in unzulässiger Weise immer von der Erregung von Fluorescenz nur durch ultraviolette Strahlen gesprochen. Lässt man aber Ausnahmen vom Stokes'schen Gesetz zu, so hat die Fragestellung Akins und der anderen genannten Autoren keinen Sinn mehr. Emsmann, Tyndall und Akin kamen durch eine falsche Analogie dazu, nach negativer Fluorescenz zu suchen; man muss aber beachten, dass doch etwas Richtiges ihrem Gedankengang zu Grunde lag. Dies war einmal der implicite Zweifel an der Stokes'schen Regel und dann die auch für uns noch erwägenswerthe Frage, warum alle Fluorescenzerscheinungen sich nur in den Gebieten relativ kurzer Wellen abspielen.

592. Die Frage, wieviel Zeit das Fluorescenzlicht brauche, um sichtbar zu werden, und wie lange es nach Abblenden der erregenden Strahlen noch andaure, hatte Stokes nur flüchtig berührt; auch die nahe damit zusammenhängende Frage nach der Beziehung der Fluorescenzerscheinungen zu den Phosphorescenzerscheinungen war nicht eingehend untersucht worden. Ja, Stokes hatte eine Menge Körper als fluorescirend beschrieben, die später als typisch phosphorescirend erkannt wurden. An diesen Punkt knüpften eine Anzahl weiterer Arbeiten an. Dass die Fluorescenz schnell erlischt, hatte schon Stokes selbst beobachtet, und diese Beobachtung wurde bald von anderen bestätigt [1]). Der erste jedoch, der eine wirkliche Messung machte, war Esselbach [2]), der 1856 die Dauer der Fluorescenz des Uranglases zu bestimmen suchte und fand, dass sie etwa $\frac{1}{2000}$ sec. betrage. Er glaubte auch schon, dass Phosphorescenz und Fluorescenz nur graduell durch die Zeitdauer des Leuchtens verschieden seien, eine Meinung, die von da ab in zahllosen Arbeiten immer wiederkehrt. Derselbe Gedanke war, wie bereits erwähnt, schon 1854 von Becquerel ausgesprochen worden und wurde nun, wie er erzählt [3]), für ihn der Anlass zur Erfindung des Phosphoroscops. Der

1) J. Moser, Ueber die Stokes'schen Phänomene. Pogg. Ann. **88**. p. 165—166 (1853).
2) E. Esselbach, On the duration of fluorescence. Rep. Brit. Ass. 1862.
3) E. Becquerel, La lumière, Bd. I. p. 320, Paris 1867.

von ihm angestrebte Beweis, dass Fluorescenz und Phosphorescenz identische und nur durch die Zeitdauer verschiedene Vorgänge seien, gelang allerdings nicht. Wohl konnte Becquerel nachweisen[1]), dass viele von Stokes und und Anderen als fluorescirend bezeichnete Substanzen zwar kurze, aber doch messbare Zeiten nachleuchten; auch fand er eine Reihe von Körpern, die im Phosphoroscop betrachtet die gleiche Farbe zeigten, wie das Fluorescenzlicht. Allein auf der anderen Seite blieben alle Lösungen im Phosphoroscop dunkel, eine messbare Fortdauer ihres Leuchtens liess sich absolut nicht nachweisen. Weiter zeigten viele Körper, insbesondere die fluorescirenden Krystalle, im Phosphoroscop eine andere Färbung als im Fluorescenzlicht. Sie besassen Phosphorescenz und Fluorescenz zugleich, und beide hatten ein anderes Spectrum. Diese Versuche Becquerels sind von ihm selbst und Anderen in der Folgezeit immer wieder bestätigt worden. Es ist weder Bohn[2]), Hagenbach[3]) noch Anderen später gelungen, ein messbares Nachleuchten fluorescirender Lösungen nachzuweisen. Auch eine Reihe fester Körper hat sich gefunden, die echte Fluorescenz besitzen, freilich meist neben Phosphorescenz. Darin freilich hatte Becquerel Recht, dass die meisten festen Körper der Hauptsache nach Phosphorescenz zeigen, und dass es genügt, eine Lösung durch Eintrocknen in den festen Zustand überzuführen, um die Fluorescenz in Phosphorescenz zu verwandeln. Es ist das ein Punkt, an welchen die weiter unten zu besprechenden Arbeiten von E. Wiedemann und G. C. Schmidt angeknüpft haben. Auch darin hatte Becquerel Recht, dass das Phosphorescenzlicht eines fluorescirenden Körpers, sei es dass es gleichzeitig mit dem Fluorescenzlicht auftritt, oder dass es durch Aenderung des Aggregatzustandes hervorgerufen wird, sich durchweg der Farbe nach von dem Fluorescenzlicht unterscheidet. Es ist nicht ganz consequent, wenn Becquerel trotz alledem an der Identität von Phosphorescenz und Fluorescenz festhielt, und so hat sich seine aus dieser Vorstellung erwachsene Voraussage[4]), Gase könnten nicht luminesciren, nicht bestätigt. Auf seine Untersuchungen über Krystallfluorescenz ist im Kapitel „Phosphorescenz“ näher eingegangen worden. In unmittelbarem Zusammenhange mit ihnen steht auch eine weitere Arbeit von Stokes[5]) aus dem Jahre 1862. Wir erwähnen aus dieser Abhandlung, die gleichfalls bei den Phosphorescenzerscheinungen berücksichtigt worden ist, an dieser Stelle nur noch, dass Stokes nunmehr, veranlasst durch die Versuche Becquerels aus dem Jahre 1859, die Unterscheidung zwischen Phosphorescenz und Flu-

---

1) E. Becquerel, Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Ann. chim. phys. (3) **55**. p. 1—119 (1859). — La lumière, ses causes et ses effets, Paris 1867. Bd. I. p. 213, p. 316—321, p. 341, p. 384, p. 397.

2) C. Bohn, Ueber negative Fluorescenz, Pogg. Ann. **133**. p. 165—174 (1868).

3) E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 522 (1872).

4) E. Becquerel, La lumière, Bd. I. p. 397. Paris 1867.

5) G. G. Stokes, On the long spectrum of electric light. Phil. Trans. **152**. II., p. 599—619 (1862).

orescenz fallen lässt, soweit er sie auf die angebliche Ausdehnung des Fluorescenzlichtes auf benachbarte Partien der leuchtenden Substanz basirt hatte.

593. Wieder ein anderer Punkt aus der Stokes'schen Arbeit gab den Anlass zu den Untersuchungen von Grailich[1]. Stokes hatte (§ 256, p. 863) gefunden, dass die Platincyanide fluoresciren, und dass sie polarisirtes Licht aussenden. Bei der Bearbeitung einer von der Wiener Academie der Wissenschaften im Jahre 1855 gestellten Preisaufgabe: „Krystallographische und optische Untersuchungen von in chemischen Laboratorien erzeugten Präparaten" zog Grailich auch unter geschickter Benutzung der Stokes'schen Methoden das Verhalten der untersuchten Körper hinsichtlich der Fluorescenz systematisch heran. Er untersuchte eine ganze Anzahl fester und flüssiger fluorescirender Körper und unter ihnen besonders Uran- und Platindoppelsalze. Bei diesen fand er eine verschiedene Farbe des Fluorescenzlichtes, je nach der Richtung des einfallenden Lichtes zur krystallographischen Achse. Untersuchte er das Fluorescenzlicht mit Hülfe eines Nicols, so fand er, je nach der Lage des Nicols, eine verschiedene Färbung, einen Dichroismus des Fluorescenzlichtes, der mit dem Dichroismus des Krystallkörpers bezüglich durchgelassenen Lichtes in keiner Beziehung stand. Er sagt (p. 64): „Vielleicht ist Dichroismus nicht der rechte Ausdruck, da es sich mehr um Unterschiede der Intensität, als der Farbe des Lichtes handelt." „Die krystallinische Absorption ist in keinem bestimmbaren Zusammenhange mit der krystallinischen Fluorescenz." Dagegen ist der „Flächenschiller", der ebenfalls polarisirt ist, mit der „Doppelfluorescenz", wie Grailich die Erscheinung nennt, gesetzmässig verbunden und zwar so, dass die Polarisationsrichtung des Flächenschillers senkrecht steht auf der Richtung der vorherrschenden Fluorescenz. Das Fluorescenzlicht ist nicht homogen und gehorcht der Stokes'schen Regel. Auf eine Erklärung der Erscheinung verzichtet Grailich, aber er entwickelt sehr klare und treffende Ansichten über dieselbe. Da die fluorescirenden Krystalle klar und nicht merklich dichroitisch sind, so verhält sich der Krystall gegenüber dem einfallenden Lichte wie ein gewöhnliches doppelbrechendes Medium. Er zerlegt daher das einfallende Licht in zwei zu einander senkrecht polarisirte Componenten; nur eine dieser Componenten erregt Fluorescenz. Daher muss die Elasticität innerhalb des Molecüls eine andere sein als im Krystallganzen. Für die fluorescirenden Molecüle verhält sich der übrige Krystall nur als durchsichtiges Medium. „Die Doppelfluorescenz ist daher Moleculardichroismus, Molecularabsorption, im Gegensatz zum gewöhnlichen Dichroismus der Krystalle".

Wir wollen sogleich an dieser Stelle die Entwicklung weiter verfolgen, die die Grailich'sche Entdeckung in späteren Arbeiten erfahren hat.

---

6) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Preisschrift 226 pp. 8°, Wien und Olmütz, bei E. Hölzer, 1858.

Zwanzig Jahre später kam Lommel[1]) auf die Erscheinung zurück und beschrieb sie für einen besonderen Fall. Maskelyne[2]) und E. Wiedemann[3]) fanden, dass auch das unter der Wirkung von Kathodenstrahlen entstehende Luminescenzlicht ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das Fluorescenzlicht, und Sohncke[4]) und G. C. Schmidt[5]) studirten, wieder fast zwanzig Jahre später als Lommel, die Erscheinungen eingehend. Sohncke kam dabei zum Schlusse, dass die polarisirte Fluorescenz eine allgemeine Eigenschaft aller doppelbrechenden fluorescenzfähigen Krystalle sei, während Schmidt[6]) auch Ausnahmen von dieser Regel fand und die Sohncke'schen Resultate dahin ergänzen konnte, dass nicht krystallisirte feste Körper unter Druck keine polarisirte Fluorescenz aufweisen, ebensowenig wie doppelbrechende Flüssigkeiten. Auch fand Schmidt analoge Erscheinungen bei der gleichzeitigen Phosphorescenz und Thermoluminescenz der polarisirt fluorescirenden Substanzen.

Bei allen diesen Untersuchungen hatte es übrigens den Anschein, als ob es Beimengungen in den fluorescirenden Krystallen seien, die die Fluorescenz bewirkten.

594. Auch über den Polarisationszustand der Fluorescenz isotroper Körper sind im Zusammenhange mit den Untersuchungen über Krystallfluorescenz einige Beobachtungen angestellt worden, die hier erwähnt sein mögen. Schon Stokes hatte nachgewiesen, dass das echte Fluorescenzlicht von Lösungen unpolarisirt ist, bis auf einen geringen Betrag, der durch die Brechung an der Oberfläche theilweise polarisirt ist. Jede Trübung des Mediums ruft jedoch „falsches“ Fluorescenzlicht hervor, das eben, wie Stokes zeigte, an seinem Polarisationszustand erkannt werden kann. Dies wurde jedoch gänzlich von Lallemand[7]) übersehen, der zu finden glaubte, dass alle Körper ausser Steinsalz und Quarz fluorescirten und hierbei auch blieb,

1) E. Lommel, Ueber die dichroïtische Fluorescenz des Magnesiumplatincyanürs. Wiedem. Ann. **8**. p. 634—640 (1879).

2) Maskelyne, Anhang zu einer Arbeit von Crookes. Proc. Roy. Soc. **28**. p. 477 (1879); vergl. auch § 456. Phil. Trans. **170**, II. p. 659 (1879).

3) E. Wiedemann, Ueber das durch elektrische Entladungen erzeugte Phosphorescenzlicht. Wiedem. Ann. **9**. p. 157—160 (1880).

4) L. Sohncke, Polarisirte Fluorescenz: Ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper. Wiedem. Ann. **58**. p. 417—454 (1896).

5) G. C. Schmidt, Polarisirte Fluorescenz. Wiedem. Ann. **60**. p. 740—754 (1897).

6) G. C. Schmidt, Nachtrag zu meiner Arbeit über polarisirte Fluorescenz. Wiedem. Ann. **68**. p. 779—782 (1899).

7) A. Lallemand, Recherches sur l'illumination des liquides par un faisceau de lumière neutre ou polarisée. C. R. **69**. p. 189—193 (1869). — Étude des phénomènes qui accompagnent l'illumination d'un liquide non fluorescent. C. R. **69**. p. 282—284 (1869). — Sur l'illumination des corps transparents par la lumière. C. R. **69**. p, 917—920 (1869). — Observation sur la communication de M. Soret, relative à l'illumination des corps transparents. C. R. **69**. p. 1294—1296 (1869). — Recherches sur l'illumination des corps transparents. Ann. chim. et phys. (4) **22**. p. 200—234 (1870). — Fluorescence of quarz. Nat. **15**. p. 209 (1876).

trotzdem Soret[1]) nachwies, dass die Trübung der benutzten Substanzen an der Erscheinung schuld sei. Zwanzig Jahre später hat Sohncke[2]) dann nochmals nachgewiesen, dass das Fluorescenzlicht isotroper Körper unpolarisirt ist und zwar unabhängig davon, ob man polarisirtes oder unpolarisirtes Licht zur Erregung benutzt.

595. Wir sind bei Besprechung der Krystallfluorescenz der Zeit weit vorausgeeilt und kehren nun zu den sechsziger Jahren zurück. Das schnelle Wachsthum des neuen Zweiges der Optik fand seinen Ausdruck in dem Erscheinen einer Anzahl von zusammenfassenden Bearbeitungen, von denen wir nur diejenige von Pisco[3]) nennen wollen, die neben einem ziemlich eingehenden Referat über die Arbeiten von Stokes auch ganz brauchbare Literaturnachweise und die Beschreibung einer Anzahl vom Verfasser selbst ausgeführter Versuche enthält. Da sie jedoch nichts Neues bringen, so wollen wir hier nicht näher auf sie eingehen.

Dann ist an dieser Stelle auch das bereits citirte Buch von Becquerel zu nennen[4]), in welchem auch die Fluorescenzerscheinungen besprochen sind, wenn auch unsystematisch, da der Verfasser sie stets als Spezialfälle der Phosphorescenz behandelt. Was sich Neues über Fluorescenzerscheinungen in dem Werke findet, ist bereits früher besprochen worden.

Grade auf dem experimentellen Gebiete blieb indessen trotz ihrer sonstigen Vollständigkeit die Stokes'sche Arbeit am meisten ergänzungsbedürftig. Man erinnert sich, dass das einzige durchgreifende Gesetz, das Stokes für die Fluorescenz gefunden hatte, die Regel war, dass stets die Wellenlänge des erregten Lichtes grösser sei, als die des erregenden. An diesen Punkt knüpft nun eine lange Reihe von Arbeiten an, die zu einem über mehr als zwanzig Jahre sich hinziehenden wissenschaftlichen Streite führten, der wohl erst in den allerletzten Jahren durch die Arbeiten von Nichols und Merritt abgeschlossen worden ist. Im Verlaufe der Discussion, in die eine grosse Reihe von Theilnehmern: Pierre, E. Hagenbach, Lommel, Obermann, Sellmeier, Lubarsch, Brauner, Wüllner, Becquerel, Lamansky, Linhardt, Ketteler, Wesendonck, Salet

---

1) J. Soret, Sur l'illumination des corps transparents. C. R. **69**. p. 1192—1196 (1869).

2) L. Sohncke. Polarisirte Fluorescenz; ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper. Wiedem. Ann. **58**. p. 422 (1896).

3) F. J. Pisco, Die Fluorescenz des Lichtes. Progr. der Wiedner Oberrealschule 1859/60. — Erweitert als Buch: 115 pp. 8°, Wien 1861 bei Carl Gerold's Sohn.

4) E. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. Paris 1867. — Ich füge zur Bequemlichkeit des Lesers die Stellen bei, an denen man Angaben über Fluorescenz findet. Bd. I. p. 213, 258 (Flüssigkeiten im Phosphoroscop), p. 301 (Stokes'sche Regel), p. 316 (Unterschied zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz; Methoden zur Fluorescenz; Körper, die auf der Grenze stehen; Dauer der Fluorescenz), p. 323 (Demonstrationsversuche), p. 336 (gleichzeitige Fluorescenz und Phosphorescenz von zahlreichen Mineralien), p. 378 (Uranverbindungen), p. 381 (Platinocyanüre), p. 353 (Anthracen, Naphtalin), p. 397 (Einfluss des Aggregatzustandes), p. 400 (Absorption des wirksamen Lichtes in Fluorescenzkörpern), p. 403 (Versuch, Wärmestrahlen im Fluorescenzspectrum zu finden).

und Stenger eintraten, wurden nach und nach die verschiedensten, die Fluorescenz berührenden Fragen behandelt. Wie es meistens geht, blieb dabei kaum einer der Hauptheilnehmer völlig im Recht, vielmehr liegen die Dinge so, dass fast in jeder Publication einzelne Punkte enthalten sind, die sich im weiteren Verlauf der Discussion als unrichtig herausgestellt haben. Es wird daher gut sein, zunächst eine kurze Uebersicht über den Verlauf des Streites im Allgemeinen zu geben; dann wollen wir die einzelnen Arbeiten in ihrer chronologischen Reihenfolge eingehender verfolgen. Wir wollen dabei drei ganz verschiedene Punkte unterscheiden, um die sich der Streit dreht. Der erste dieser Punkte ist die Frage nach der strengen Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes. Der zweite ist die Frage nach der Richtigkeit der von Lommel aufgestellten Theorie für die Fluorescenzerscheinungen im Allgemeinen; und der dritte ist die Frage nach der Richtigkeit der von Lommel unabhängig von speciellen Vorstellungen über das Wesen der Fluorescenz abgeleiteten Regeln für die Helligkeit des Fluorescenzlichtes in seiner Abhängigkeit von Concentration, Schichtdicke etc. Neben diesen Hauptfragen geht noch eine Anzahl weiterer von geringerer Bedeutung, die bei Gelegenheit der einzelnen Arbeiten besprochen werden sollen.

596. Es scheint zunächst sehr leicht, die erste Frage zu entscheiden. Man hätte nur mit verschiedenen Wellenlängen die Fluorescenz zu erregen und dann zuzusehen, ob sich unter den erregten Wellen solche befinden, die kürzer sind als das erregende Licht. In Wirklichkeit ist es jedoch sehr schwer, auf diese Weise zum Ziele zu kommen, und hierin liegt der eigentliche Grund, weshalb sich der Streit so lange Zeit hinzog. Nehmen wir einmal an, wir hätten vollkommen homogenes Licht von der genügenden Intensität zur Verbote, so wird das Fluorescenzlicht aus einer allmählich nach beiden Seiten abklingenden Spectralbande bestehen. Bei einer solchen ist es aber nicht möglich, genau anzugeben, wo ihre obere oder untere Grenze liegt. Diese wird sich vielmehr, je nach der Intensität des Fluorescenzlichtes resp. des erregenden Lichtes zu verschieben scheinen, und zwar wird dies in besonderem Maasse der Fall sein, wenn man, wie das damals ausschliesslich geschah, mit dem Auge beobachtet. Trifft es sich nun, dass die festzustellenden Wellenlängendifferenzen klein sind — und auch dies ist bei den untersuchten Beispielen der Fall — so wird die Entscheidung schwierig. Sie wird offenbar um so sicherer, je grösser die Intensität des Fluorescenzlichtes, oder was hier auf dasselbe herauskommt, des erregenden Lichtes ist. Will man dieses aber sehr hell machen, so ist es nicht möglich, mit einem sehr reinen Spectrum zu arbeiten. Dann aber führt man eine neue Fehlerquelle ein, denn sobald man der zu prüfenden Lichtart fremdes Licht beimengt, hat man den schwierigen Nachweis zu erbringen, dass dieses fremde Licht nicht die Ursache der gegen das Stokes'sche Gesetz verstossenden Fluorescenz ist. Bedenkt man ferner, dass es auch heute noch eine schwierige Aufgabe ist, für eine gegebene Wellenlänge eine intensive Strahlungsquelle herzustellen und dass zu den

bereits genannten Fehlerquellen noch die Diffusion und Reflection an den Linsen und dispergirenden Theilen der Spectralapparate hinzukommt, so kann es nicht überraschen, dass sich der Streit meist um die Versuchsanordnung dreht, dass der eine Beobachter nicht wiederfinden kann, was der andere gesehen hat, sobald er eine andere Versuchsanordnung benutzt, und endlich, dass jeder je nach seiner persönlichen Erfahrung geneigt ist, die Mängel oder die Vorzüge einer bestimmten Methode höher einzuschätzen. Diese Methoden sind nun wieder verschieden, je nachdem eine „monochromatische“ Lichtquelle oder spectral zerlegtes „homogenes“ Licht zur Erregung benutzt, oder ob mit spectral zerlegtem Lichte nach der Methode der gekreuzten Prismen gearbeitet wird, endlich verschieden auch nach der Art der Beobachtung des Fluorescenzlichtes. Wir wollen an dieser Stelle die Verfahren der einzelnen Beobachter nicht eingehender betrachten. Ein gewisser Abschluss des Streites wurde erreicht, als E. Hagenbach, der am längsten und eifrigsten für die Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes eingetreten war, sich durch gemeinsam mit Stenger ausgeführte Versuche überzeugte, dass gewisse Bedenken, die er festgehalten hatte gegen die Beweiskraft der Lommel'schen Versuchsanordnung, welche allein in Folge ihrer besonderen Lichtstärke die Abweichungen von der Stokes'schen Regel deutlich hervortreten liess, in der That beseitigt werden können. Damit fiel denn von selbst der Widerspruch gegen die Gegner der Stokes'schen Regel. Allein es kann nicht geleugnet werden, dass der Beweis gegen Stokes keineswegs mit der Vollständigkeit geführt worden war, wie man es wohl wünschen möchte. Eine vollkommenere Methode, ihn zu erbringen, besteht offenbar in der photometrischen Ausmessung der Fluorescenzbanden, wenn die Erregung durch möglichst homogenes Licht erfolgt. Der Verlauf der Intensitätscurven selbst gestattet dann nicht nur, die Grenzen der Emissionsbanden viel genauer zu bestimmen, als dies früher möglich war, sondern ihr Character bietet zugleich ein gutes Mittel, um zu entscheiden, ob Fehlerquellen, wie die früher so viel discutirten, zu berücksichtigen sind oder nicht. In der That haben Nichols und Merritt[1]) in der jüngsten Zeit in dem ausgeführten Sinne eine Prüfung der Stokes'schen Regel vorgenommen, und sie sind dabei zum Schlusse gelangt, dass die Regel für keine der geprüften Substanzen Gültigkeit habe.

597. Der zweite obengenannte Punkt betrifft die Lommel'sche Theorie. Da wir uns weiterhin eingehender mit ihr zu beschäftigen haben werden, so sei an dieser Stelle nur erwähnt, dass Lommel in Ausgestaltung einer bereits 1862 geäusserten Idee[2]) versucht, aus dem Begriff der

1) E. L. Nichols und E. Merritt, The spectrophotometric study of fluorescence. Phys. Rev. **18**. p. 122—123, p. 403—418 (1904). — Studies in luminescence. Phys. Rev. **19**. p. 18—36 (1904). — E. L. Nichols, Die neuere Forschung über die Physik der Fluorescenz. Jahrb. Radioactivität **2**. p. 149—186 (1905).

2) Vergl. § 589.

Resonanz, im Verein mit stark gedämpften Fluorescenz-Schwingungen, das Auftreten und den continuirlichen Character der Fluorescenz-Spectren zu erklären. Er ist dabei genöthigt, im Ultraroth resp. im Ultraviolett der Absorptionsspectren bestimmte Absorptionsstreifen anzunehmen, über deren Lage die Theorie gewisse Voraussetzungen machen muss. Gegen beide Theile der Theorie sind nun von verschiedenen Seiten Einwände gemacht worden, die sich entweder gegen die Art richten, wie die Entstehung eines continuirlichen Spectrums abgeleitet wird, oder die sich auf Versuche stützen, bei denen keine Absorptionsstreifen an den von der Theorie verlangten Stellen nachgewiesen werden konnten. Lommel hat seine Theorie lebhaft vertheidigt und, wie es scheint, auch stets festgehalten. Es kann jedoch nicht zweifelhaft sein, dass seine Gegner Recht hatten, und dass die Theorie weder vom mathematischen Standpunkte aus einwandfrei ist, noch dass sie genügt, um auch nur die einfachsten thatsächlichen Verhältnisse darzustellen.

Anders steht es jedoch mit den an dritter Stelle genannten Berechnungen Lommels. Sie sind, wie auch durch neuere Versuche bewiesen wird, richtig, und Hagenbach hat seinen anfänglichen Widerspruch dagegen selbst zurückgezogen.

598. Wir wollen uns nun den einzelnen Arbeiten zuwenden. Den Anfang machen einige Publicationen von Pierre[1]). Er geht aus von der Bemerkung von Stokes, dass die Fluorescenz ein neues chemisches Prüfungsmittel abgeben könne, welches für die Trennung organischer Verbindungen von grossem Werthe sein würde. Um dies zu prüfen, legt er sich die Fragen vor: 1. ob das Fluorescenzlicht überhaupt eine für jeden Körper unveränderliche und characteristische Erscheinung sei, 2. ob die Fluorescenz gemengter Substanzen additiv sei oder nicht. Es gilt also für ihn, die Lage der Fluorescenzmaxima und ihre Abhängigkeit vom erregenden Licht zu ermitteln. Pierre projicirt dazu mit Hülfe von Prismen und Linsen aus Bergkrystall und eines ebenen Metallspiegels ein möglichst reines Spectrum auf die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit. Eine Cylinderlinse vereinigt die Strahlen zu einer Lichtlinie von nicht ganz einem Millimeter Breite; diese wird durch ein Prisma oder einen Spectralapparat betrachtet. Je nach dem Verhalten des abgeleiteten Spectrums unterscheidet Pierre zwei Arten von Fluorescenz. Besteht jenes nur aus einer Bande von zwar wechselnder Intensität, aber constantem Wellenlängenbereich, so nennt er dies einfache Fluorescenz. Treten mehrere Banden auf, ändern sich also die Theile des Fluorescenzlichtes bei Erregung mit verschiedenen Wellenlängen, so wird dies

1) V. Pierre, Ueber die Anwendung der Fluorescenz zur Erkennung von fluorescirenden Stoffen in Mischungen mit anderen fluorescirenden und nicht fluorescirenden Stoffen. Sitzber. böhm. Ges. Wiss. Prag. **2.** p. 66—82 (1862). — Ergebnisse einiger Untersuchungen mit Aesculin und Fraxin, nebst den Fluorescenzerscheinungen beim Purpurin. Sitzber. böhm. Ges. Wiss. Prag. **2.** p. 82—85 (1863). — Beiträge zur genaueren Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Ber. Wien. Acad. math. nat. Kl. **53.** II. p. 704—727 (1866).

zusammengesetzte Fluorescenz genannt. Pierre findet also, dass das Fluorescenzlicht aus einer Anzahl von einander unabhängigen Banden besteht, und er sucht dies durch die Annahme zu erklären, dass fluorescirende Körper mit mehreren Banden Gemische seien (z. B. Quassiatinctur, Lakmustinctur, Purpurin, Uranglas). Weiter ergiebt sich, dass der Beginn des Fluorescenzlichtes stets an derselben Stelle des erregenden Spectrums liegt, ebenso wie das Maximum des Fluorescenzlichtes; beide sind also für die Substanz characteristisch, freilich immer nur bei Benutzung derselben Lichtquelle. Verwendet man statt des Sonnenlichtes künstliches Licht, so kann je nach der Natur desselben Beginn und Maximum der Fluorescenzwirkung an anderer Stelle liegen. In wieweit dies mit der Absorption zusammenhängt, untersucht Pierre nicht. Auch innerhalb des Spectrums des erregten Lichtes soll das Maximum stets an der gleichen Stelle liegen, unabhängig von der Wellenlänge des erregenden. Pierre schliesst, dass die Zusammensetzung des erregten Lichtes bei einfacher Fluorescenz constant sei; welche Farbe man auch zur Anregung verwendet, die Intensitätscurve im erregten Lichte zeigt stets den gleichen Verlauf, wenn sie auch je nach der Wellenlänge des erregenden Lichtes verschiedenen Maasstab besitzt. Es kann also unter Umständen die Intensität gleich Null sein; dann ist sie es jedoch im ganzen Fluorescenz-Spectrum. Pierre kommt hier also zu ganz den gleichen Resultaten, wie in allerneuester Zeit Nichols und Merritt. Merkwürdig bleibt, dass er nicht den Widerspruch bemerkt, in den er sich mit seinen eigenen Abbildungen setzt, aus denen die Gültigkeit der Stokes'schen Regel hervorgeht, die mit der constanten Zusammensetzung unverträglich ist. So ist es denn gekommen, dass Pierre später für und wider die Stokes'sche Regel citirt wurde. Des weiteren untersucht Pierre, der im ganzen sorgfältig gearbeitet hat, den Einfluss des Lösungsmittels und zugesetzter Chemicalien. Er findet, dass ein fluorescirender Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden fluorescire; in einem bestimmten Lösungsmittel ist die Zusammensetzung des erregten Lichtes unabhängig von der Concentration; jedoch besitzt die Intensität des Fluorescenzlichtes bei einer bestimmten Concentration ein Maximum. In Bezug auf den Einfluss zugesetzter Säuren oder Alcalien ergeben sich keine durchgreifenden Gesetzmässigkeiten; einzelne Stoffe werden durch Zusatz von Säuren, andere durch Zusatz von Alcalien stark fluorescirend; nur HJ und HCl sollen stets die Fluorescenz zerstören. Die Betrachtungen, die Pierre über den Unterschied von Fluorescenz und Phosphorescenz anstellt, bringen nichts Neues.

599. Die nächste erwähnenswerthe Arbeit über Fluorescenz nach Pierre rührt von E. Hagenbach[1]) her. Sie behandelt die optischen Eigenschaften des Blattgrüns, insbesondere den Zusammenhang zwischen Ab-

1) E. Hagenbach, Untersuchung der optischen Eigenschaften des Blattgrüns. Pogg. Ann. **141**. p. 245—275 (1869).

sorption und Fluorescenz, und findet an diesem Stoffe die Stokes'sche Regel bestätigt, obwohl das Fluorescenzlicht bis an die untere Grenze des Absorptionsstreifens reicht. Wir wollen hier nicht weiter auf sie eingehen, da Hagenbach die gleiche Substanz später noch wiederholt untersucht hat. Es folgt nun die erste Publication von Lommel[1]), in welcher er das Stokes'sche Gesetz als ungültig bezeichnet und zugleich die bereits früher[2]) geäusserten Ideen über die Natur des Fluorescenzvorganges weiter ausführt. Wir wollen den experimentellen Theil der Arbeit von dem theoretischen trennen. Im ersteren untersucht Lommel das damals neu entdeckte Magdalaroth (Naphtalinroth), ferner Chlorophyll, sowie einige schon früher vielfach untersuchte Substanzen. Bei Benutzung der von Pierre angewendeten Methode der Beobachtung scheint Lommel nichts an der Lösung des Magdalaroths gesehen zu haben, das gegen das Stokes'sche Gesetz verstiess. Wenigstens bemerkt er nichts darüber. Als dagegen das Licht einer Natriumflamme zur Erregung der Fluorescenz verwendet wurde, zeigte sich, dass das erregte Licht zwar in der D-Linie einen schnellen Intensitätsabfall aufwies, dass es jedoch, wenn auch schwach, so doch deutlich wahrnehmbar über die D-Linien hinunter bis ins Grün reichte. Wurde dann Sonnenlicht durch ein Rubinglas geschickt, das nur Wellen bis nicht ganz zur D-Linie durchliess, so konnte in dem Spectrum des Fluorescenzlichtes ausser Roth und Orange auch noch Gelb und Grün nachgewiesen werden. Da stets die Fluorescenz durch einen bestimmten Absorptionsstreifen erregt wird, so lässt sich das Ergebnis auch so aussprechen, dass ein activer Absorptionsstreifen in das von ihm erregte Fluorescenzspectrum hineinfällt. Lommel schliesst also: das Stokes'sche Gesetz gilt nicht; es ist kein Gesetz, sondern nur eine Regel. Bei Berücksichtigung der Absorption der Lösung ergiebt sich: das Fluorescenzspectrum beginnt an derselben Stelle, wie das in concentrirter Lösung absorbirte. Einem jeden Maximum der Absorption entspricht an derselben Stelle ein Maximum der Fluorescenz. Auch das Chlorophyll soll sich nach Lommels, allerdings hier weniger sicheren Beobachtungen, wie Magdalaroth verhalten. Nun schliessen sich sogleich theoretische Betrachtungen an: Lommel theilt die fluorescirenden Körper (er müsste eigentlich sagen, die absorbirenden) in drei Klassen. Als Körper der ersten Klasse bezeichnet er diejenigen, bei welchen Absorptionsgebiet und Fluorescenzgebiet zusammenfallen, bei welchen also jeder wirksame Strahl das ganze Fluorescenzspectrum erregt und die Stokes'sche Regel nicht gilt. In die zweite Klasse gehören diejenigen Körper, bei welchen der active Absorptionsstreif im Bereich der kurzen Wellen liegt. Bei ihnen gilt die Stokes'sche Regel. In die dritte Klasse rechnet Lommel die Körper mit gemischter Fluorescenz, die die beiden

1) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **143**. p. 26—51 (1871).

2) E. Lommel, Versuch einer Theorie der Fluorescenz. Pogg. Ann. **117**. p. 642—645 (1862). — Vergl. § 589.

Merkmale der beiden ersten Klassen vereinigen. Wie früher Pierre, so nimmt nun Lommel an, dass solche Körper entstehen, wenn zwei Körper der Klasse I und der Klasse II mit einander gemischt werden, ohne chemisch auf einander einzuwirken. Zur Erklärung der Fluorescenz und der Begründung der genannten Eintheilung geht Lommel aus von dem Begriff der Resonanz. Er nimmt an, dass die Absorption von verschiedenen Stellen des Spectrums aus erfolgen könne, nämlich entweder an der Stelle, wo die Eigenschwingung des Molecüls übereinstimmt mit der Schwingungszahl des erregenden Lichtes, oder an der Stelle, wo diese ein ganzzahliges Multiplum der ersteren ist. Die erste Art der Absorption wird Absorption „durch Resonanz", die zweite Absorption „durch Obertöne oder durch Untertöne" genannt. Der erste Fall soll vorliegen bei den fluorescirenden Körpern erster Art, der zweite bei den Körpern zweiter Art, die also sowohl im Ultraviolett wie im Ultraroth Absorptionsstreifen besitzen müssten. Um nun zu erklären dass trotzdem sichtbares Fluorescenzlicht auftritt, nimmt Lommel an, dass auch die Emission nicht nur innerhalb des eigentlichen Absorptionsstreifens erfolge, sondern dass ausser den eigentlichen Resonanztönen auch, wie bei acustischen Vorgängen, Summations- und Differenz-Töne auftreten. Wo man also bei im Blau oder im Ultraviolett gelegenen Absorptionsstreifen sichtbare Fluorescenz wahrnimmt, soll diese als Differenzschwingung einer ultravioletten und ultrarothen Fluorescenz erster Art aufzufassen sein.

In einem dritten Theile seiner Arbeit giebt Lommel dann noch seiner Theorie eine mathematische Form. Wir wollen auf diese jetzt nicht eingehen, ebensowenig wie auf eine Kritik der Versuche und der Theorie Lommels. Ein grosser Theil der Einwände, die gemacht werden können, wird uns bei der Besprechung der weiteren Arbeiten von selbst begegnen; im übrigen sei auf die Darstellung der Lommel'schen Rechnung im dritten Abschnitt verwiesen.

600. Der erste Einwand, der damals gegen Lommels Abhandlung erhoben wurde, richtete sich gegen einen in der That schwachen Punkt derselben, wenn das Bedenken auch noch nicht absolut scharf ausgesprochen wurde. Obermann[1]) bemerkte nämlich, dass auch bei Hinzunahme der Differenztöne das Spectrum aus einzelnen hellen Linien bestehen müsse, falls die Molecüle der fluorescirenden Substanzen auf eine bestimmte Anzahl einfacher pendelartiger Schwingungen abgestimmt seien. Nach der Lommel'schen Theorie bleibe es unerklärlich, dass das Fluorescenzlicht aus einem continuirlichen Spectrum bestehe. Wir werden sehen, in welcher Weise dieser Punkt für Lommel Veranlassung wurde, seine Theorie umzugestalten.

601. Gegen verschiedene Seiten der Lommel'schen Arbeiten richtete nun Hagenbach[2]) seinen Angriff. Es ist bereits erwähnt worden, dass er

1) J. Obermann, Bemerkungen zur Theorie der Fluorescenz. Pogg. Ann. **143**. p. 660 (1871).

2) E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, p. 232—257, p. 375—405, p. 508—538 (1872).

bei einer sorgfältigen Untersuchung des Chlorophylls, nach anfänglichen Zweifeln an der Gültigkeit der Stokes'schen Regel zum Schlusse gekommen war, dass dieselbe streng gelte. Damals hatte er schon angekündigt, dass er weitere Substanzen untersuche. Nunmehr wird die Fluorescenz von 36 Substanzen beschrieben, unter denen sich auch diejenigen befinden, an denen Lommel eine Abweichung von der Stokes'schen Regel gefunden hatte. Hagenbach prüft dabei jede Substanz nach drei Richtungen hin, nämlich 1. in Bezug auf die Grenzen und Lage der Maxima der Fluorescenzwirkungen im erregenden Spectrum, 2. in Bezug auf das Absorptionsspectrum der Substanz und seine Beziehung zu 1, 3. in Bezug auf die spectrale Zusammensetzung des erregten Lichtes. Allein hiermit begnügt er sich nicht; auch die meisten von Stokes und seinen Nachfolgern angeschnittenen Fragen, die den Einfluss der Concentration, die Dauer der Fluorescenz etc. betreffen, werden mit in den Kreis der Untersuchung gezogen. So hat Hagenbach ein reichhaltiges und werthvolles Beobachtungsmaterial über Fluorescenz gesammelt, und wenn sich später auch gezeigt hat, dass in der That Lommel mit seiner Ansicht Recht hatte, dass das Stokes'sche Gesetz nicht allgemein gültig sei, so berührt das doch nur einen Punkt der Hagenbach'schen Arbeiten. Gerade der lange Streit, der über diese, nach dem früher Ausgeführten nicht leicht in überzeugender Weise zu beantwortende Frage geführt worden ist, hat ganz besonders zur Verbesserung der Verfahren zur Untersuchung der Fluorescenzerscheinungen und zur Verfeinerung unserer Kenntnisse über dieselben beigetragen. Da später in der systematischen Darstellung noch sehr häufig auf die Einzelheiten der Ergebnisse Hagenbachs zurückgegriffen werden muss, so wollen wir uns hier damit begnügen, einige Punkte hervorzuheben, die entweder allgemeinere Bedeutung haben, oder Veranlassung zu späteren Publicationen geworden sind.

Die Untersuchungsmethode Hagenbachs — wie bereits hervorgehoben, mit Rücksicht auf die Prüfung der Stokes'schen Regel ein wichtiger Punkt — bestand meistens darin, aus einem Sonnenspectrum mittels eines Spaltes ein Stück homogenen Lichtes abzusondern. Dasselbe fällt durch eine Linse auf die freie Oberfläche der fluorescirenden Flüssigkeit, die sich in einem Dunkelkasten befindet. Ueber der Flüssigkeitsschicht ist ein weisses Porzellantäfelchen angebracht, das die eine Hälfte der farbigen Lichtlinie auffängt. Ein Spiegel nebst Linse wirft das von der Flüssigkeit ausgestrahlte Licht sowie das von der Porzellantafel reflectirte auf den Spalt des Spectralapparates. Unter Umständen wird auch direkt durch ein Prisma mit dem Auge beobachtet. Man sieht nun, wenn erregendes Licht einfällt, zwei neben einander liegende Spectra. Das eine besteht aus dem erregenden Lichte, das andere aus dem Fluorescenzlichte. Ausserdem stellt Hagenbach noch Versuche an mit absorbirenden Medien und zwar entweder in der Weise, wie dies früher von Stokes geschehen war oder auch, indem er die fluorescirenden Flüssigkeiten in doppelwandige, mit Stickstoff oder Wasserstoff gefüllte Geissler-

röhren bringt. Endlich werden hin und wieder auch gefärbte Flammen benutzt.

Wir wollen von den Resultaten hier nur diejenigen für Naphtalinroth erwähnen. Fig. 98 veranschaulicht das Resultat, das Hagenbach bei An-

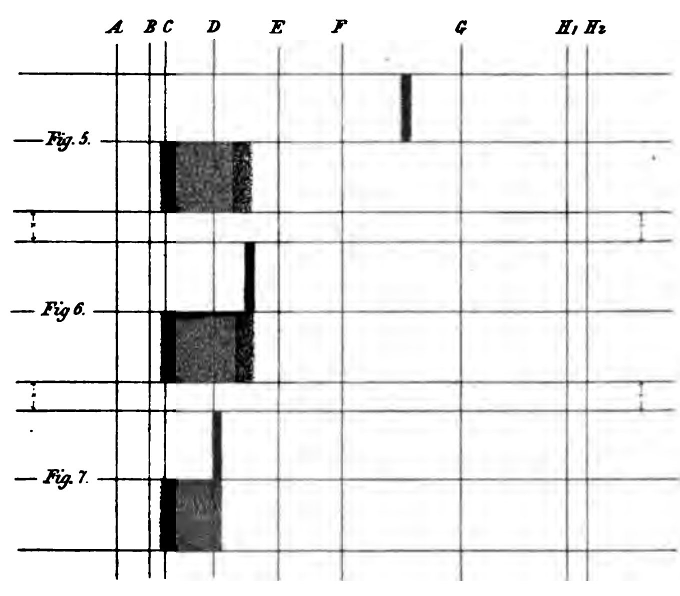


Fig. 98.

regung mit verschiedenen Wellenlängen erhält. Die beiden zusammengehörigen Spectren sind neben einander gezeichnet. Zu oberst steht jedesmal das erregende, in welchem der schmale dunkle Streif den benutzten Bezirk bedeutet, dessen Wellenlänge man ungefähr aus den angezeichneten Fraunhofer'schen Linien entnehmen kann. Darunter steht das zugehörige Fluorescenzspectrum. Nähert man sich vom blauen Ende her der unteren Grenze desselben mit dem erregenden Streifen, indem man das Sonnenspectrum über den Spalt in der Kastenwand wandern lässt, so beginnt, wie Hagenbach findet, das Fluorescenzspectrum sich an seinem unteren Ende zu verkürzen; das erregende Licht „schiebt das Fluorescenzlicht vor sich her", d. h. die Stokes'sche Regel gilt.

Auch mit einer Natriumflamme wiederholt Hagenbach die Lommel'schen Versuche. Er findet sie aber nicht bestätigt, sieht vielmehr, dass das Naphtalinroth im Lichte der *D*-Linien mehr rothgelb, statt wie sonst gelb fluorescirt, ein Beweis, dass sich sein Spectrum am unteren Ende gemäss der Stokes'schen Regel verkürzt habe. Endlich hält Hagenbach auch die Versuche mit rothen Kupfergläsern als Lichtfiltern nicht für beweisend, da er nur dann gegen die Stokes'sche Regel verstossendes Licht im Fluorescenzspectrum findet, wenn das rothe Glas nicht dick genug ist, um das Sonnenlicht von allen Strahlen unterhalb des Orange zu befreien. Er erklärt also

Lommels Beobachtung für irrig, und zwar soll der Irrthum verursacht sein durch die Fluorescenzwirkung des Swanspectrums, das in der Natriumflamme noch neben den *D*-Linien anwesend ist, sowie durch die continuirliche Emission des die Kochsalzperle tragenden glühenden Platindrahtes.

Aehnliche Resultate wie beim Naphtalinroth findet Hagenbach auch bei den übrigen fluorescirenden Körpern. Er zieht daraus unter Betonung der grossen Complication und Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, durch die es schwierig werde, allgemeine Schlüsse zu ziehen, eine Reihe von Folgerungen, von denen die wichtigsten angeführt sein mögen. 1. Die Fluorescenzspectra bestehen aus einer wechselnden Anzahl von Maxima (Banden), die in jedem Theil des Spectrums liegen können. 2. In den meisten Fällen entspricht jedem Maximum der Absorption ein Maximum der Fluorescenz; jedoch hat diese Regel viele Ausnahmen; es giebt Beispiele, wo einzelnen Absorptionsmaxima kein Fluorescenzmaximum entspricht, und auch solche, wo zahlreiche Absorptionsmaxima nur ein Fluorescenzband liefern, endlich auch solche, wo ein Absorptionsmaximum mehrere Fluorescenzmaxima liefert. 3. Gegen Pierre ist Hagenbach der Ansicht, dass nicht jeder Stoff mit mehreren Fluorescenzmaxima ein Gemenge verschiedener Substanzen sei. 4. Die Stokes'sche Regel gilt. 5. Die Sätze von Pierre, dass das Fluorescenzspectrum constante Zusammensetzung und constante Lage des Maximums habe, sind falsch. 6. In verschiedenen Lösungsmitteln ist sowohl die Lage der fluorescenzfähigen Absorptionsstreifen wie der Fluorescenzmaxima verschieden. 7. Es giebt Körper, die fest fluoresciren, gelöst gar nicht, solche, die sowohl im festen wie flüssigen Zustand fluoresciren und solche, die nur gelöst fluoresciren. 8. Da die Stokes'sche Regel gilt, so ist jede Theorie (speciell die von Lommel) unrichtig, die Abweichungen davon ergiebt.

Die soeben besprochene umfangreiche Arbeit ergänzte Hagenbach zwei Jahre später durch eine weitere Mittheilung[1]), in der er die Fluorescenz einer Reihe weiterer Substanzen, insbesondere von Platindoppelsalzen, beschreibt und einige nebensächliche Angaben seiner früheren Arbeit richtig stellt. Principiell Neues ergiebt sich nicht dabei.

602. Gleichzeitig mit dieser dritten Publication Hagenbachs beginnt auch Lubarsch[2]) sich mit der Streitfrage zu beschäftigen. Er wendet eine etwas andere Untersuchungsmethode an als Lommel und Hagenbach.

Zur Belichtung der fluorescirenden Flüssigkeit wird ein Vierordt'scher Spectralapparat benutzt. Die Ocularblende dient dazu, die betreffende erregende Wellenlänge aus dem Spectrum auszublenden. Die zu prüfende Substanz wird in ein dünnes Gefäss mit planparallelen Wänden gebracht, dessen eine Seite auf der oberen Hälfte mattirt ist. Beobachtet man in schräger

1) E. Hagenbach, Fernere Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. Jubelband p. 303—314 (1874).

2) O. Lubarsch, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).

Richtung, so sieht man auf dem matten Theile die erregende Lichtlinie, auf dem unteren die aus Fluorescenzlicht bestehende Linie. Beide werden durch ein Spectroscop betrachtet. Das Resultat ist dasselbe, wie bei der Methode von Hagenbach. Lubarsch sieht aber einen Vortheil darin, dass man mit grösserer Sicherheit bestimmte Theile des erregenden Spectrums ausblenden und ihre Wellenlänge bestimmen kann. Den naheliegenden Einwurf, dass die Absorption der beobachteten Flüssigkeitsschicht selbst störend wirke, hält Lubarsch nicht für erheblich, solange man mit sehr verdünnten Lösungen arbeite. Ausser der beschriebenen Methode benutzt Lubarsch noch die Methode von Hagenbach und die Methode der gekreuzten Spectren. Bei allen untersuchten Substanzen findet Lubarsch nun die Stokes'sche Regel bestätigt; ausserdem aber glaubt er einige andere Regeln aufstellen zu können. Insbesondere sollen die kürzesten noch erregten Wellenlängen mit dem Maximum des activen Absorptionsstreifens zusammenfallen, sofern die Fluorescenz einfach ist, d. h. aus nur einem Bande besteht. Erregt man also mit Wellen, die unterhalb des Absorptionsmaximums liegen, so fällt die untere Grenze des Fluorescenzspectrums mit diesem zusammen. Ist dagegen die Wellenlänge grösser, so verschiebt sich die untere Grenze nach dem Stokes'schen Gesetz. Wir werden sehen, dass sich auch diese Regel nicht bestätigt hat. Der erste, der Widerspruch gegen sie erhob, war Sorby[1]), der eine Anzahl Pflanzenfarbstoffe fand, bei welchen die Fluorescenz von grösserer Wellenlänge war, als das Maximum des Absorptionsstreifens. Freilich fand Sorby in fast allen diesen Fällen, dass die untersuchte Substanz sich in verschiedene Componenten zerlegen liess, der Art, dass der zur Fluorescenz gehörige Absorptionsstreifen bei der einen dieser Componenten im Ultraviolett lag. Allein andere nicht zerlegbare Körper bildeten anscheinend eine Ausnahme von der Regel Lubarschs.

603. Ehe wir jedoch diesen Punkt weiter verfolgen, müssen wir erwähnen, dass sich gleichzeitig mit der ersten Arbeit von Hagenbach auch Sellmeier[2]) mit der Theorie des Fluorescenzvorganges beschäftigt hatte. Sellmeier erwähnt in seiner berühmten Abhandlung über die Dispersionstheorie in § 5 bei Gelegenheit der Ableitung der Absorption aus seinen Schwingungsgleichungen auch die Fluorescenz, die er als Emission ansieht, die den freien Schwingungen der Körpertheilchen entspricht, und die jedesmal einsetzen soll, wenn eine Schwingungsreihe im erregenden Licht ihr Ende erreicht hat, was allerdings Millionen Mal in der Secunde vorkommen könne. Sellmeier versteht dabei unter einer Schwingungsreihe die mittlere Anzahl

1) H. C. Sorby, On the connection between fluorescence and absorption. Monthl. Microscop. Journ. **13**. p. 161—164 (1875).

2) W. Sellmeier, Ueber die durch die Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen und deren Rückwirkungen auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalien. Pogg. Ann. **145**. p. 399—421, p. 520—549 (1872), — **147**. p. 386—403, p. 525—554 (1872). Man sehe **145**. p. 534.

Schwingungen, die in einem Lichtstrahl von zwei Nullwerthen der Amplitude eingeschlossen sind (man vergleiche über die Vorstellung, die Sellmeier von einem Strahl natürlichen Lichtes hat und über die Kritik dieser Vorstellung Cap. IV). Die absorbirende und die emittirende Thätigkeit der Körpertheilchen sollen sich nur dadurch unterscheiden, dass im ersten Fall die erregten Schwingungen eine Schwächung des einfallenden Lichtes bewirken, im zweiten jedoch als ausgestrahltes Licht in die Erscheinung treten. Sellmeier bemerkt dabei, er wolle später noch genauer auf den Gegenstand zurückkommen. Dies ist jedoch nicht geschehen. Soviel sich aus den kurzen, soeben angeführten Bemerkungen ergiebt, sind die Vorstellungen Sellmeiers nahe verwandt mit denjenigen von Stokes, können freilich ebensowenig wie diese darauf Anspruch machen, mehr zu sein, wie ein erster und sicherlich nicht genügender Ansatz zu einer Theorie.

604. Gegen Lubarsch und Hagenbach wendet sich nun Lommel[1]), indem er erneut die Substanzen untersucht, bei denen er früher eine Abweichung von der Stokes'schen Regel gefunden hatte. Gegen seine Versuche mit Naphtalinroth war der Einwand gemacht worden, dass die benutzte Natriumflamme ausser dem Licht der D-Linien noch ultraviolettes Licht enthalten habe, das die gegen die Stokes'sche Regel verstossende Fluorescenz verursacht haben könne. Lommel sucht diesen Einwand zu entkräften, indem er zeigt, dass weder das Licht der nichtleuchtenden Flamme noch das continuirliche Licht des das Salz tragenden Platindrahtes, noch endlich der continuirliche Theil des Flammenspectrums des Natriums stark genug seien, um den Effect hervorzubringen. Auch mit rothem Lichte, das durch zwei Rubingläser gegangen ist, gelingen Lommel erneut die Versuche, und er kommt endlich auch zu dem gleichen Resultate wie früher, wenn er spectral zerlegtes Sonnenlicht verwendet. Dazu wird mit Hülfe einer Linse und eines hinter derselben aufgestellten Prismas das von dem Spalt des Heliostaten kommende Licht in ein Spectrum ausgebreitet. Die fluorescirende Flüssigkeit befindet sich in einem mit Spalt versehenen Dunkelkasten und zwar in cylindrischen Flaschen. Der Spalt schneidet einen Streifen aus dem Sonnenspectrum aus, und eine Linse vereinigt die diesem Streifen angehörenden Strahlen wieder auf der Wand der Flasche. Diese trägt einen weissen Fleck, um mit Hülfe des an ihm reflectirten Lichtes stets das erregende Licht kontrolliren zu können. Das Spectroscop, durch das das Fluorescenzlicht beobachtet wird, wird möglichst nahe an die Flasche heran gebracht. Es ist nöthig, auf diese Details einzugehen, da sich gegen sie später erhobene Einwände richten. Bei der geschilderten Art der Beobachtung erhält man ausser dem Bilde des zweiten Spaltes immer noch ein diffuses Bild des dispergirenden Prismas mit auf der Flasche. Lommel sucht dem Einwand, dass das Licht dieses Bildes möglicher Weise die „falsche" Fluorescenz verursache, dadurch vorzubeugen, dass er das auf das Prisma

1) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **159**. p. 514—535 (1876).

fallende Licht vorher schon einmal vermittelst eines Prismas für gerade Durchsicht in ein unreines Spectrum zerlegt, aus dem dann der eigentliche Spalt ein Stück herausschneidet. Allein auch bei Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln bleibt das Resultat dasselbe. Endlich stellt Lommel auch mit Hagenbachs zweiter Methode (vergl. oben) Versuche an. Wenn auch das Resultat hier nicht so deutlich zu Tage tritt, so glaubt Lommel doch mit Sicherheit constatieren zu können, dass auch jetzt noch ein Hinausragen des Fluorescenzspectrums über die untere Grenze des erregenden Lichtes stattfindet. Gegen die Versuche von Lubarsch und Hagenbach wendet Lommel ein, sie seien nicht beweisend, weil zu lichtschwache Methoden angewendet seien, oder weil der Einfluss der Absorption der Lösung die Resultate gefälscht habe. Dies letztere gilt vor Allem von dem Verfahren von Lubarsch, bei welchem das von der Oberfläche des fluorescirenden Oculars kommende Licht erst noch die ganze Flüssigkeitsschicht durchlaufen muss, ehe es zum Auge gelangt. Da nun gerade an der fraglichen Stelle die Absorption des Magdalaroths schnell zunimmt, so werden eben die Strahlen am meisten geschwächt, die man beobachten will. Bei Hagenbach soll der Umstand ungünstig sein, dass seine Versuchsanordnung dazu zwingt, mit dem Spectralapparat ziemlich weit von der zu untersuchenden Substanz weg zu gehen. Hierdurch nehme der in dem Fluorescenzlichte vorhandene Bruchtheil von Licht aus tieferen Flüssigkeitsschichten im Verhältniss zu den von der Oberfläche kommenden zu. Jener enthalte aber die aufzusuchenden Strahlen infolge der Absorption nicht mehr, folglich werde deren Auffindung erschwert. Aus dem gleichen Grunde soll auch die Methode der gekreuzten Spectren nicht brauchbar sein. Wir werden auf die Begründung der Behauptung Lommels noch zurückkommen. Lommel schliesst also, dass seine früheren Beobachtungen einwandfrei seien, und dass es an der Unvollkommenheit der von Hagenbach und Lubarsch benutzten Methoden liege, dass diese sein Resultat nicht verificiren könnten. Nun prüft Lommel noch eine Anzahl weiterer Substanzen in der gleichen Weise wie das Naphtalinroth, nämlich Chlorophyll, Eosin (damals neu entdeckt), sowie einige Farbstoffe von unbekannter Zusammensetzung. Er findet dabei, dass sich verschiedene Körper hinsichtlich der Stokes'schen Regel verschieden verhalten. Einige folgen der Stokes'schen Regel, andere nicht. Lommel theilt hiernach die Körper in drei Klassen, die also zunächst principiell verschieden sind von den Klassen, die er zuerst auf Grund theoretischer Vorstellungen gebildet hatte. In die erste Klasse rechnet er die Körper, die der Stokes'schen Regel nicht folgen, und bei denen jeder überhaupt erregungsfähige Lichtstrahl das ganze Fluorescenzspectrum erregt. In die zweite Klasse werden die Körper gerechnet, die der Stokes'schen Regel folgen, bei denen also stets die Wellenlänge des erregten Lichtes grösser ist als die des erregenden. Zur dritten Klasse gehören die Körper, die Fluorescenzstreifen zweierlei Art besitzen, solche, die dem Stokes'schen Gesetze folgen, und solche, die es nicht thun. Zur ersten Klasse gehören z. B. Naphtalinroth,

Chlorophyll und Eosin, zur zweiten die meisten bekannten fluorescirenden Substanzen, zur dritten einige der untersuchten Farbstoffe.

605. Diese Liste ergänzte Lommel[1]) bald darauf durch die Beschreibung der Fluorescenz einer Reihe weiterer Substanzen. Aus der ersten Klasse nennt er jetzt neun, darunter das so viel untersuchte Uranglas, aus der zweiten nennt er 25, meist schon von Hagenbach untersuchte Substanzen, mit dessen Angaben seine Beobachtungen, abgesehen von dem einen wichtigen Punkte, gut übereinstimmen. Aus der dritten Klasse werden sieben Körper genannt und zum Theil eingehend beschrieben. Ausserdem fügt Lommel noch einige Regeln hinzu, die innerhalb der drei unterschiedenen Klassen Gültigkeit haben sollen. Zur ersten Klasse sollen nur Körper mit scharfen Absorptionsstreifen gehören, die auch bei grosser Verdünnung noch sichtbar bleiben. Dem absoluten Maximum der Absorption soll im Fluorescenzspectrum das Maximum der Fluorescenz entsprechen. Zur zweiten Klasse sollen alle Körper gehören, die nur eine einseitige Absorption des Spectrums und zwar des brechbaren Endes zeigen. Einzelne Körper, die zu dieser Eintheilung nicht passen, werden als nur scheinbare Ausnahmen bezeichnet, da die ihnen zukommenden scharfen Absorptionsstreifen zwar fluorescenzfähig, allein weniger intensiv seien, als die Absorption am violetten Ende des Spectrums. Zu den Körpern dritter Klasse sollen, ebenso wie zu denjenigen der ersten, nur Substanzen mit scharfen Absorptionsstreifen gehören. Diese Substanzen sollen sich wie Mischungen aus einer Substanz aus der ersten mit einer solchen aus der zweiten Klasse verhalten.

606. Die bereits hervorgehobene Bemerkung Lommels gegen die Untersuchungsmethoden von Hagenbach und Lubarsch wird dann für ihn Veranlassung, sich die Intensitätsverhältnisse bei der Erzeugung von Fluorescenzlicht auf mathematischem Wege klar zu machen.[2]) Ohne über die Natur des Fluorescenzvorganges bestimmte Voraussetzungen zu machen, leitet Lommel eine Reihe von Sätzen über das Verhältniss der absorbirten Lichtmenge zur emittirten ab, ferner über den Einfluss der Schichtdicke der fluorescirenden Schicht in Combination mit Absorption auf die Zusammensetzung des Fluorescenzlichtes, endlich über den Einfluss der Concentration. Wir werden auf diese Sätze später noch zurückkommen. Lommel hat durch ihre Ableitung sehr wesentlich zur Klärung der quantitativen Seite des Fluorescenzvorganges beigetragen.

607. Unabhängig hiervon ist die Lommel'sche Theorie der Fluorescenz durch „Combinationstöne". Nach Obermann hatte zunächst Wüllner in seinem Lehrbuche[3]) Einwendungen gegen die Lommel'sche Theorie gerichtet, die davon ausgingen, dass das Stokes'sche Gesetz gelte, also die Lommel'-

1) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Wied. Ann. **3**. p. 113—125 (1878). — Erl. Ber. 1877. 23. Juli.

2) E. Lommel, Die Intensität des Fluorescenzlichtes. Pogg. Ann. **160**. p. 75—76 (1877).

3) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. IV. 3. Aufl. Leipzig 1876.

sche Theorie nicht richtig sein könne, da sie Ungültigkeit dieses Gesetzes ergebe. In einem Anhang zu der erwähnten Arbeit vertheidigt sich nun Lommel hiergegen, indem er sich darauf beruft, dass weder Stokes selbst noch sonst jemand die Gültigkeit der Stokes'schen Regel aus den Principien der Mechanik abgeleitet habe, und dass diese Regel somit nicht a priori als Einwand gegen seine Theorie verwendet werden könne. Wüllner[1]) konnte darauf mit Recht erwidern, dass er das Stokes'sche Gesetz gar nicht als aus der Theorie abgeleitet, sondern nur als einen Erfahrungssatz hingestellt habe, den er eben, entgegen der Behauptung Lommels, für richtig halte. Wir werden sehen, wie die Discussion zwischen Wüllner und Lommel später noch weiter gegangen ist.

608. Der Widerspruch, auf den die Theorie Lommels über die Entstehung der Fluorescenz gestossen war, wurde vielleicht für ihn Veranlassung, sie nunmehr sorgfältiger durchzuführen. Er tut dies in einer umfangreichen Abhandlung[2]), auf die wir hier nur insoweit eingehen wollen, als sie neue Gesichtspunkte enthält. In dem theoretischen Abschnitt werden wir uns ausführlicher mit ihr beschäftigen müssen. Lommels jetzige Behandlung der Aufgabe, die Bewegung eines unter dem Einfluss des einfallenden Lichtes schwingenden Theilchens zu bestimmen, unterscheidet sich von der früheren einmal dadurch, dass er der zu Grunde gelegten Bewegungsgleichung, ähnlich wie es früher von Sellmeier geschehen war, ein der Geschwindigkeit proportionales Reibungsglied hinzufügt. Zweitens unterscheidet sich die jetzige Darstellung von der älteren dadurch, dass Lommel die sich ergebende gedämpfte Schwingung, die das durch die Lichtschwingungen in Bewegung gesetzte Atom ausführt, nach dem Fourier'schen Satze in einer Reihe von Sinusschwingungen zerlegt, deren continuirliche Folge als ein continuirliches Spectrum interpretirt wird. Es ergeben sich so eine Reihe von Sätzen über die Absorption durch Resonanz (Grundton), Absorption durch die nächsttiefere Octave oder Absorption durch die nächsthöhere Octave, ferner über den Verlauf der Absorption innerhalb eines Absorptionsstreifens, über Verschiebung von Spectrallinien durch Dichte- und Druckänderungen; endlich werden eine Reihe von Sätzen über die Fluorescenz abgeleitet, die ihrem wesentlichen Inhalte nach mit den bereits in früheren Abhandlungen theils auf Grund theoretischer Ueberlegung, theils auf Grund der Versuche ausgesprochenen Sätzen übereinstimmen. Einer Anspielung Lommels auf die Arbeiten Lallemands mag hier noch gedacht sein, die wir bereits früher erwähnt haben. Lommel sieht nämlich die isochromatische Fluorescenz Lallemands als identisch an mit der Grundtonfluorescenz, die nach seiner Theorie auch im Sichtbaren bei

---

1) A. Wüllner, Berichtigung zu einer Notiz des Hrn. Lommel, betreffend die Theorie der Fluorescenz. Pogg. Ann. Ergnzbd. 8. p. 474—478 (1878). — Hierzu wieder E. Lommel, Wiedem. Ann. 3. p. 121. Anm. (1878).

2) E. Lommel, Theorie der Absorption und Fluorescenz. Wiedem. Ann. 3. p. 251—283 (1878).

allen denjenigen Körpern auftreten müsste, die eine, wenn auch nur schwache Absorption im Sichtbaren besitzen. Für diese würde nämlich folgen, dass das erregte Licht der Farbe nach identisch sei mit dem erregenden. Der Vorgang wäre also das, was wir heute ausschliesslich als Resonanz zu bezeichnen gewohnt sind, wie sie bei den *D*-Linien des Natriumdampfes auftritt. Dass nicht alle absorbirenden Körper fluoresciren, erklärt Lommel dadurch, dass entweder das Fluorescenzspectrum in das ultrarothe Gebiet falle, oder aber, dass keine Combination von Absorptionsstreifen vorhanden sei, die im Sichtbaren liegende Differenztöne liefern könnte. Es ist bereits früher erwähnt worden, dass den Angaben von Lallemand nicht die Bedeutung zukommt, die Lommel ihnen beimisst, und ebenso wird sich zeigen, dass es nicht möglich ist, an der gegen die Lommel'sche Theorie sprechenden Schwierigkeit in der Weise Lommels vorbeizukommen.

609. Zunächst erhielt Lommel jedoch Unterstützung und zwar durch Brauner[1]), der die Versuche Lommels mit einer anderen Versuchsanordnung wiederholte, und gleichfalls zum Schlusse kam, dass das Stokes'sche Gesetz nicht allgemeine Gültigkeit habe. Brauner arbeitet mit einer besonders lichtstarken Methode ohne spectrale Zerlegung des erregenden Lichtes Er benutzt nämlich die Totalreflection, um das Spectrum an einer bestimmten Stelle abzuschneiden. Dazu dienen zwei Prismencombinationen, die aus je zwei, mit den Hypotenusenflächen an einander gesetzten rechtwinkligen Prismen bestehen. In dem einen derselben (aus Flintglas) ist zwischen die beiden Flächen etwas Cassiaöl gebracht. Das Licht fällt vom Heliostaten zuerst auf das eine der beiden Doppelprismen und wird dann auf die zu untersuchende Substanz mit einer Linse concentrirt. Durch Drehen des Prismas ist es möglich, mit dem einen Prisma alle Strahlen von einem beliebigen Punkte des Spectrums bis zum unteren Ende, mit dem anderen bis zum oberen Ende abzuschneiden. Die beiden Prismen spielen also die Rolle der beiden complementären Gläser, die Stokes seinerzeit benutzte, und sie werden auch in derselben Weise gebraucht. Der Umstand, dass man auch beim Vertauschen der beiden Prismen eine Lösung von Eosin oder Naphtalinroth aufleuchten sieht, beweist Brauner die Abweichung vom Stokes'schen Gesetz. Freilich ist der Effect bedeutend stärker, wenn das Luftprisma vor der Lösung, als wenn es vor dem Auge ist, woraus hervorgeht, dass das der Stokes'schen Regel folgende Licht bedeutend an Intensität überwiegt.

610. Ohne von der Arbeit Brauners Kenntniss zu haben, hatte mittlerweile auch Lubarsch[2]) seine Versuche wiederholt und war dabei in dem entscheidenden Punkte zu dem gleichen Resultate gekommen, wie Lommel und Brauner. Im Gegensatze zu seinen früheren Bemerkungen findet Lu-

---

1) Brauner, Versuche über Fluorescenz. Anzeiger der Wien. Acad., Math.-naturw. Kl. **14**. p. 178—180 (1877).

2) O. Lubarsch, Ueber Fluorescenz. Wiedem. Ann. **6**. p. 248—267 (1879).

barsch nun, dass die Absorption bei seinen ersten Versuchen in der That den störenden Einfluss gehabt habe, den Lommel ihr zuschreibe. Man müsse sowohl bei der von ihm angewendeten Methode des fluorescirenden Oculars, wie bei der von Hagenbach angewendeten Methode stets möglichst intensives erregendes Licht und möglichst dünne fluorescirende Schichten verwenden. Geschehe dies, so könne man auch mit den beiden genannten Methoden die Abweichung von der Stokes'schen Regel an Naphtalinroth wahrnehmen. Lubarsch schliesst, dass von den von Lommel genannten Fehlerquellen nur die Absorption in dickeren Flüssigkeitsschichten, diese allerdings entscheidend in Betracht komme, nicht dagegen der Einfluss einer mehr oder minder grossen Entfernung des Beobachters von der fluorescirenden Schicht. Uebrigens findet Lubarsch, ebenso wie Lommel, dass es am günstigsten sei, das erregende Licht streifend auf die Flüssigkeitsschicht auffallen zu lassen. Wir werden sehen, dass in diesem Verhalten fluorescirender Körper eine ihrer charakteristischen Eigenthümlichkeiten liegt. Weiter wiederholt Lubarsch die Versuche Lommels mit der Natriumflamme, kann jedoch ebenso wenig wie früher Hagenbach sich in entscheidender Weise von ihrer Richtigkeit überzeugen. Die Analyse des durch eine Natriumflamme erregten Lichtes vermittelst eines Spectroscopes fällt negativ aus, da bei genügend engem Spalte das Fluorescenzlicht zu schwach wird. Einen besseren Erfolg erhielt Lubarsch, wenn er das Bild eines mit Natriumlicht beleuchteten Spaltes auf die Flüssigkeitsoberfläche warf und direct durch ein Prisma beobachtete. Er sah dann deutlich im Spectrum des Fluorescenzlichtes einen grünen Streifen unterhalb der Natriumlinien. Lubarsch setzt sich hierbei mit sich selbst in Widerspruch. Er sieht nämlich den Versuch mit der Natriumflamme für beweisend an, obwohl er gleichzeitig einen weiteren Versuch beschreibt, der die Beweiskraft seines ersten Versuches aufheben würde, wenn er in der Weise Lubarschs gedeutet werden dürfte. Lubarsch findet nämlich, dass auch die Lösungen des Fluoresceins und des Eosins relativ stark in dem Lichte der Natriumflamme fluoresciren, obwohl sie gegen gelbes Licht unempfindlich sind. Daraus schliesst er, dass die Natriumflamme noch ultraviolettes wirksames Licht enthalten müsse, weil die entleuchtete Bunsenflamme wirkungslos ist; er schliesst auch weiter, dass somit die Versuche mit Natriumflammen nicht beweisend seien, im Gegensatz zu dem früher Ausgeführten. Auch mit Licht, das durch Kupfergläser gegangen ist, erhält Lubarsch keine ganz reinen Resultate. Selbst bei Anwendung von mehreren Gläsern findet Lubarsch noch violettes Licht in den durchgelassenen Strahlen.

Sichere Resultate glaubt Lubarsch jedoch mit spectral zerlegtem Licht zu erhalten. Er unterscheidet dabei zwischen der Hagenbach'schen und der Lommel'schen Methode. Erstere liefere reinere, aber lichtschwächere Fluorescenzspectra, letztere lichtstärkere, aber unreinere Effecte. Bei der ersten Methode projicire man ein Bild des zweiten Spaltes auf die Flüssig-

keit, bei der zweiten rücke man die Linse näher an den zweiten Spalt und projicire ein Bild des Prismas selbst auf die Flüssigkeitsoberfläche; hierdurch werde zwar das auffallende Licht stärker, aber auch zugleich unreiner, da alle auf das Prisma auffallenden Strahlen durch die Linse vereinigt würden. Lubarsch sucht die Vortheile der beiden Methoden durch eine leichte Abänderung der Versuchsanordnung Hagenbachs zu vereinigen, indem er die Flasche mit der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht senkrecht stellt, so dass das vom zweiten Spalt kommende Licht die Flüssigkeitsgrenze an der Seitenwand der Flasche tangirt, sondern so, dass die Flüssigkeitsoberfläche das vom zweiten Spalte kommende schmale Bündel senkrecht schneidet. Auf diese Weise glaubt Lubarsch einen wesentlichen Vortheil zu erzielen. Er findet mit ihrer Hülfe bei einer Anzahl von Substanzen (Magdalaroth, Diazorufin, Fluorescein, Purpurin, Safflocarmin), ebenso wie früher Lommel, Ausnahmen von der Stokes'schen Regel.

Weiterhin prüft Lubarsch auch noch an einer Reihe neuer Körper das von ihm früher aufgestellte Gesetz, dass die untere Grenze des Fluorescenzspectrums bei einfach fluorescirenden Substanzen mit dem absoluten Maximum der Absorption zusammenfalle. Er findet dabei, dass die Regel allgemeine Geltung habe, und er glaubt sie sogar aus der Lommel'schen Theorie ableiten zu können. Sodann dehnt er sie auch auf Körper mit sogenannter Doppelfluorescenz aus (nicht zu verwechseln mit der Doppelfluorescenz Grailichs), wobei nur an Stelle des Maximums der Absorption, das nicht immer deutlich erkennbar sei, in gewissen Fällen die Stelle der stärksten Fluorescenz im abgeleiteten Spectrum genommen werden müsse. Es wird sich jedoch zeigen, dass alle diese Regeln Lubarschs sich als unrichtig erwiesen haben.

611. Nunmehr beginnt auch Lamansky sich mit der Frage nach der Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes zu beschäftigen. In einer ersten Arbeit[1]) beschreibt er seine Versuchsanordnung und behauptet die Gültigkeit des genannten Gesetzes. Er isolirt aus einem lichtstarken Sonnenspectrum mittelst eines Spaltes ein bestimmtes Farbenbündel, reinigt dasselbe, indem er es nochmals durch ein Prisma gehen lässt, von diffusem Lichte und lässt es dann mit Hülfe eines totalreflectirenden Prismas auf die freie Flüssigkeitsoberfläche fallen. Ein zweites totalreflectirendes Prisma wirft das von der Flüssigkeit kommende Licht auf den Spalt eines Spectrometers. In diesem erhält man zwei Bilder, eins, das von dem an der Flüssigkeitsoberfläche reflectirten Lichte herrührt, und das andere, das dem Fluorescenzlichte zukommt. Lamansky misst nun die obere und die untere Grenze der beiden Spectren, indem er etwas wunderlicher Weise die Brechungsexponenten bestimmt, die den betreffenden Wellenlängen zukommen. Ebenso wunderlicher Weise theilt Lamansky in seiner ersten Publication gar nicht die bestimmten Werthe der

1) S. Lamansky, Sur la loi de Stokes. C. R. **88**. p. 1192—1194 (1879).

Brechungsexponenten, sondern nur ihre Differenz und den Mittelwerth für die beiden Grenzen mit.

612. An diesen Punkt knüpft nun die Kritik Lommels an.[1]) Er führt aus, dass die Versuche Lamanskys nicht als Beweis gegen seine Behauptung angesehen werden könnten, da Lamansky nur die mittlere Brechbarkeit des Fluorescenzlichtes bestimmt habe. Diese hänge aber von der Lage des Maximums der Intensitätskurve des Fluorescenzspectrums ab. Er selbst habe gefunden, dass dieses stets oberhalb des Maximums des zugehörigen Absorptionsstreifens liege, dass also die mittlere Brechbarkeit des erregten Lichtes stets kleiner sei, als die des erregenden. Die Frage sei jedoch, ob für Körper erster Klasse (starke Absorptionsstreifen, anomale Dispersion, Oberflächenfarbe) das Fluorescenzspectrum über die Grenzen des Absorptionsstreifens in der Weise herübergreife, dass man mit Licht bestimmter Wellenlänge auch noch Fluorescenzlicht kürzerer Wellenlänge erregen könne, und ferner, ob bei den genannten Körpern jeder erregungsfähige Strahl das ganze Fluorescenzspectrum errege. Lommel wiederholt dann die Versuche Lamanskys, findet jedoch, dass ihre Anordnung zur Beantwortung der Streitfrage nicht geeignet sei. Die Absorption in der fluorescirenden Flüssigkeit komme geradeso wie bei Lubarsch und bei Hagenbach störend ins Spiel, ausserdem sei die Intensität des erregenden Lichtes in Folge der Verwendung der beiden Reflectionsprismen zu schwach. Lommel modificirt daher die Anordnung Lamanskys in der Weise, dass er, wie schon früher, die zu prüfende Flüssigkeit in Glasflaschen bringt, und das erregende Licht streifend einfallen lässt. Er misst dann, genau wie Lamansky, den Brechungsindex der betreffenden Strahlen und kommt ebenso wie früher zu dem Resultate, dass das Stokes'sche Gesetz bei Naphtalinroth, Eosin und Fluorescein nicht gelte. Diese Folgerung wird dann noch durch einen weiteren Versuch bestätigt, der auf demselben Gedanken beruht, wie die Anordnung Brauners. In ein verdunkeltes Zimmer fällt durch zwei Kupfergläser ein Bündel Sonnenlicht. Um das möglicher Weise noch vorhandene Licht unterhalb der D-Linien zu beseitigen, wird in den Gang der Strahlen ein Schwefelkohlenstoffprisma eingeschaltet. Dieses wird so gestellt, dass das durchgehende Licht an der zweiten Prismenfläche totalreflectirt wird. Durch passendes Drehen kann man es so einrichten, dass alles Licht unterhalb der D-Linien abgeschnitten wird. Auch jetzt ist das Stokes'sche Gesetz nicht gültig. Lommel zeigt dann auch noch, dass man bei Anwendung zweier Kupfergläser auf das Prisma verzichten könne, dass dann jedoch die Lichtstärke etwas schwach sei. Die beste Anordnung sei daher, ein Kupferglas in Combination mit dem Prisma zu benutzen.

613. Auf diese Einwände Lommels antwortet nun wieder Lamansky[2]),

1) E. Lommel, Ueber das Stokes'sche Gesetz. Wiedem. Ann. 8. p. 244—253 (1879).

2) S. Lamansky, Ueber das Stokes'sche Gesetz. Wiedem. Ann. 8. p. 624—628 (1879). — On Stokes law. Phil. Mag. (5) 8. p. 179—180 (1879). — Sur la loi de Stokes. J. de phys. 8. p. 367—371 (1879).

dass er nicht, wie Lommel annehme, nur die mittlere Brechbarkeit gemessen habe, sondern auch die oberen und die unteren Grenzen. Er theilt nunmehr seine Zahlen mit und bleibt bei seiner früheren Behauptung, dass das Stokes'sche Gesetz auch für die drei genannten Substanzen gelte.

614. Hierin fand er die Zustimmung Becquerels.[1]) Dieser hatte schon früher[2]) die Gültigkeit der Stokes'schen Regel behauptet und gegen Lommel den Einwand erhoben, dass er nicht mit homogenem erregenden Lichte gearbeitet habe. Nunmehr tritt er für die Beweiskraft der Versuche Lamanskys ein, macht diesem jedoch den Vorwurf, dass er die vielen von Becquerel gegebenen Beispiele für die Gültigkeit der Stokes'schen Regel nicht mit angeführt habe. Er kommt dabei auf sein Lieblingsthema, die Identität der Fluorescenz und der Phosphorescenzerscheinungen, zurück und empfiehlt, sich bei der Prüfung der Stokes'schen Regel des Phosphoroscopes zu bedienen, um fremdes Licht zu vermeiden. Hierauf antwortet dann Lamansky[3]), dass er dies vergebens versucht habe, und Becquerel[4]) wiederum, dass das Phosphoroscop nicht schnell genug umgelaufen sei.

615. Mittlerweile hatte sich auch Hagenbach[5]) erneut mit dem Gegenstand beschäftigt. Er prüft zunächst die von Lommel für die Intensitätsverhältnisse bei Fluorescenzversuchen aufgestellten Regeln, indem er in anderer Weise den Einfluss der Concentration, Schichtdicke etc. berechnet und dabei zu abweichenden Resultaten kommt, die er jedoch, wie wir später sehen werden, nachher zurückgezogen hat. Es möge daher an dieser Stelle nur erwähnt werden, dass sich Hagenbach unter anderem auch die Frage vorlegt, ob fluorescirende Körper hinsichtlich der Abhängigkeit der Intensität des Fluorescenzlichtes von der Beobachtungsrichtung dem Lambert'schen Gesetze folgen. Er bejaht diese Frage. Es hat sich jedoch später gezeigt, dass in der That die fluorescirenden Körper dem Lambert'schen Gesetze nicht folgen, sondern sich ungefähr wie selbstleuchtende Gase verhalten. In dem zweiten Theile seiner Arbeit berichtet Hagenbach über neue Versuche über die Gültigkeit der Stokes'schen Regel. Er wiederholt zunächst die früheren Versuche mit spectral zerlegtem Lichte mit einigen Modificationen. Das aus einem Spectrum ausgeschnittene Licht fällt auf eine zunächst trockene Thonplatte. Man beobachtet dann z. B. im Spectroscop einen Streifen Licht aus der Gegend der *D*-Linien. Träufelt man nun auf die Thonplatte etwas Lösung von Naphtalinroth, so sieht man sogleich im Spectrum neben dem gelben er-

---

1) E. Becquerel, Observation relative à une note M. Lamansky ayant pour titre: Sur la loi de Stokes. C. R. **88**. p. 1237—1239 (1879).

2) E. Becquerel, Mémoire sur l'analyse de la lumière émise par le composés d'uranium phosphorescents. Mém. Acad Franç. **40**. 2. 1876.

3) S. Lamansky, Sur la loi de Stokes, réponse à M. E. Becquerel. C. R. **88**. p. 1351—1352 (1879).

4) E. Becquerel, Observation à la communication de M. S. Lamansky. C. R. **88**. p. 1352 (1879).

5) E. Hagenbach, Das Stokes'sche Gesetz. Wiedem. Ann. **8**. p. 376—400 (1879).

regenden Lichte einen Streifen grünen Lichtes. Dieser Versuch scheint also auf den ersten Blick zu Gunsten Lommels zu sprechen. Hagenbach erklärt ihn jedoch anders. Er glaubt nämlich nachweisen zu können, dass das grüne Licht schon vorher in dem erregenden Lichte vorhanden gewesen sei und nur infolge der überwiegenden Helligkeit der benachbarten gelben Partien nicht bemerkt werde. Blendet man nämlich in dem Gesichtsfeld des Fernrohres bei Beobachtung der trockenen Thonplatte das gelbe Licht durch einen von der Seite eingeführten Schirm ab, so sieht man immer noch auf der grünen Seite des Spectralstreifens einen Lichtschein, der schwächer wird, wenn man die fluorescirende Substanz auf die Thonplatte bringt. Hagenbach schliesst hieraus, dass ausser dem gelben Lichte auch noch grünes in dem erregenden Spectrum vorhanden sei, das die Abweichung von der Stokes'schen Regel bedinge. Nun hatte Lommel brieflich Hagenbach darauf aufmerksam gemacht, dass der von ihm beobachtete Lichtschein nicht nothwendig auf das Vorhandensein brechbarer Bestandtheile im erregenden Spectrum hindeute, sondern auch durch Diffusion an den Linsen und Prismen des Spectralapparates erklärt werden könne. Hagenbach glaubt jedoch nicht, dass dies die Ursache der Erscheinung sein könne. Er sucht aber diese Fehlerquelle zu vermeiden, indem er das erregende Licht durch zweimaligen Durchgang durch Prismen reinigt und ohne Collimator und Spalt aus grösserer Entfernung direct die leuchtende Linie auf dem die Flüssigkeit enthaltenden Fläschchen beobachtet. Bei den Versuchen mit einer Natriumflamme findet Hagenbach, dass nur dann grünes Licht im Fluorescenzspectrum des Naphtalinroths vorhanden sei, wenn auch das erregende Licht solches enthalte. Die gleichen Resultate ergaben sich bei Anwendung der Methode der gekreuzten Spectren und endlich auch bei Anwendung zweier complementär absorbierenden Medien, und zwar nicht nur bei Naphtalinroth, sondern bei allen von Hagenbach geprüften Körpern (Uranglas, festes Eosin, gelöstes Eosin, Fluorescein und Chlorophyll). So wird geschlossen, dass, entgegen der Behauptung Lommels, das Stokes'sche Gesetz doch zu Recht bestehe, und dass daher auch die Theorie Lommels, die eine Abweichung von der Regel ergebe, falsch sein müsse.

616. Nunmehr antworten die Gegner der Stokes'schen Regel. Lubarsch, der, wie wir sahen, in seiner zweiten Arbeit zu ihnen übergegangen war, beginnt mit einer Polemik gegen Lamansky.[1]) Er bemerkt, dass Lamansky unmöglich mittelst Anwendung totalreflectirender Prismen genügend lichtstarke Fluorescenzspectra erhalten haben könne; sowohl Lommel wie Hagenbach, wie er selbst hätten dies vergeblich versucht. Ferner habe Lamansky die Flüssigkeitsschicht zu dick genommen, trotz des von Lommel nachgewiesenen fälschenden Einflusses, den die Absorption in der Flüssigkeit unter diesen Umständen habe. Endlich seien die Angaben Lamanskys nicht

1) O. Lubarsch, Das Stokes'sche Gesetz. Wiedem. Ann. 9. p. 665—671 (1880).

controllirbar, da er nicht genug Daten gebe, um die Dispersion des von ihm benutzten Prismas und damit die in Betracht kommenden Wellenlängen zu bestimmen. Lubarsch geht dann die Messungen Lamanskys einzeln durch und findet eine Reihe so bedeutender Abweichungen von den von allen anderen Beobachtern gefundenen Daten, dass er zum Schlusse kommt, Lamansky müsse grobe Irrthümer bei der Beobachtung gemacht haben. Zwei auffallende Angaben Lamanskys untersucht Lubarsch näher. Die erste besteht darin, dass bei allen untersuchten Körpern nach Lamanskys Befund nicht das ganze Fluorescenzspectrum, sondern nur der weniger brechbare Theil desselben durch unterhalb der strittigen Zone gelegenes Licht erregt wurde. Diesen Umstand erklärt Lubarsch durch die Wirkung der Absorption der fluorescirenden Flüssigkeit. Die zweite Angabe Lamanskys würde ergeben, dass nicht nur Licht von kürzerer Wellenlänge wie die D-Linien, sondern auch solches von bedeutend grösserer Wellenlänge erregend wirke, was allen bisherigen Erfahrungen widerspreche. Diese Beobachtung erklärt Lubarsch aus einer Verwechslung des Fluorescenzlichtes mit dem von den Gefässwänden reflectirten erregenden Lichte, das eben, wenn keine Absorption mehr stattfinde, also auch keine Fluorescenz, besonders intensiv sei. Somit könne man die Versuche Lamanskys nicht zu Gunsten der Stokes'schen Regel anführen.

617. Gegen Hagenbach wendet sich Lommel.[1] Im ersten Theile seiner Arbeit behandelt Lommel die photometrischen Eigenschaften der Fluorescenzerscheinungen. Wir erwähnen an dieser Stelle nur, dass Lommel ein Gesetz für die Abhängigkeit der Fluorescenzhelligkeit von dem Emanationswinkel ableitet und zeigt, dass das Lambert'sche Gesetz nicht für fluorescirende Körper gilt. Im Gegensatz zu diesem Gesetz und der Behauptung Hagenbachs ergiebt vielmehr sowohl die Formel wie der Versuch, dass die Fluorescenzhelligkeit mit wachsendem Emanationswinkel zunimmt. Auch den Einfluss der Totalreflection bei diesen Versuchen hat Lommel schon in Betracht gezogen. Er bemerkt ausdrücklich, dass man den vollen Zuwachs der Intensität bei zunehmendem Emanationswinkel nicht beobachten könne, da die austretenden Strahlen durch Totalreflection beseitigt würden, wenn man zu grösseren Winkeln übergehe.

Wir wollen an dieser Stelle vorgreifend bemerken, dass in allerjüngster Zeit Wood[2]) denselben Punkt in exacterer Weise untersucht hat. Er beseitigt die durch Totalreflection eintretende Schwierigkeit, indem er von der

1) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Wiedem. Ann. **10**. p. 449—472, p. 631—654 (1880).

2) R. W. Wood, Fluorescenz und Lambert'sches Gesetz. Physical. Zs. **7**. p. 475—479 (1906). — Fluorescence and Lambert's law. Phil. Mag. (6) **11**. p. 782—789 (1906). — Johns Hopkins University circular, New series 1906. p. 223. — Physical optics. New York. 1905. p. 438. — Hierzu auch: H. Greinacher, Fluorescenz und Lambert'sches Gesetz. Physical. Zs. **7**. p. 608—609 (1906).

Seite der fluorescirenden Substanz her beobachtet und solche Körper untersucht, die für das von ihnen ausgesendete Fluorescenzlicht nahezu vollkommen durchsichtig sind. Die photometrische Ausmessung zeigt dann, dass sich derartige fluorescirende Medien gerade so wie leuchtende Gase verhalten. Auf die Einzelheiten der Ergebnisse Woods werden wir noch genauer einzugehen haben.

618. Lommel behandelt weiterhin den Einfluss der Schichtdicke und der Concentration der fluorescirenden Lösung, indem er eine Anzahl Sätze über die Aenderung der Farbenmischung des Fluorescenzlichtes mit wachsender Concentration, über die Intensitätsunterschiede im Fluorescenzspectrum im Gegensatze zu denjenigen im Absorptionsspectrum und über die Aenderungen der Intensitätsabfälle im Fluorescenzspectrum bei Erregung mit verschiedenen Strahlen theils neu ableitet, theils im Gegensatz zu Hagenbach erneut begründet. Diese Sätze haben sich durchweg als richtig erwiesen, wenn auch noch gewisse Complicationen hinzukommen, die Lommel damals nicht vorhersehen konnte.

Im zweiten Theile seiner Arbeit bespricht Lommel dann die Versuche über die Gültigkeit der Stokes'schen Regel. Er behauptet in Ausführung seiner schon privatim gegenüber Hagenbach geäusserten Ansicht über den Grund des negativen Ausfalls der Versuche Hagenbachs, dass dieser nunmehr wirklich die Abweichung von der Stokes'schen Regel gesehen habe. Die Aureole, die Hagenbach im Spectroscope in der Nachbarschaft des erregenden Lichtes sehe, und der er die Anregung der kritischen Strahlen zuschreibe, zeige immer die gleiche Farbe, wie das auf den Spalt auffallende erregende Licht und rühre somit von der Diffusion innerhalb des Spectralapparates her. Zu dieser Erklärung passe auch, dass das suspecte Licht immer auf der brechbaren Seite des im Spectrum zu sehenden Streifens stärker sei. Weiter zeigt Lommel durch Controllversuche, dass das fragliche Licht in der That diffundirt sei, indem er die Linsen und das Prisma des Spectralapparates mit Lycopodiumsamen bestreut. Endlich wendet Lommel noch gegen die Versuche Hagenbachs ein, dass es unzweckmässig sei, eine Thonplatte in der beschriebenen Weise zu benutzen. Das Fluorescenzlicht werde zu schwach und das erregende Licht gleichzeitig zu stark, so dass man eine übermässige Aureole erhalte. Hagenbach habe also immer die untere Grenze des erregenden Lichtes (gemessen in Wellenlängen) nach der Aureole bestimmt und daher zu niedrig gefunden, also auch keine Abweichung von der Stokes'schen Regel constatiren können. Diese Schlüsse bestätigt Lommel dann noch durch eine Anzahl weiterer Versuche. Er benutzt dabei durch mehrere Kupfergläser gereinigtes Sonnenlicht, das er vorher in ein Spectrum ausbreitet, von dem er mittelst einer Blende den ganzen Theil unterhalb der D-Linie abschneidet. Auch jetzt fluorescirt das Naphtalinroth noch mit grüner Farbe, während es nicht mehr möglich ist, Eosin oder Fluorescein durch das gereinigte Licht anzuregen, obwohl diese beiden Substanzen gegen die frag-

lichen grünen Streifen sehr empfindlich sind. Auch aus den Versuchen Hagenbachs mit complementär absorbirenden Lichtfiltern glaubt Lommel nachweisen zu können, dass eine Abweichung von der Stokes'schen Regel aufgetreten sei. Hinsichtlich der Natriumflamme giebt Lommel nun zu, dass es schwierig sei, einwandfreie Versuche auszuführen, da immer ein continuirliches Spectrum auftrete. Er sucht diesen Einwand durch Anwendung von Lichtfiltern zu vermeiden, wie es auch bereits Hagenbach gethan hatte. Lommel kommt hierbei wieder zum gleichen Ergebnisse wie früher und erklärt das negative Resultat Hagenbachs damit, dass dieser eine Eosinlösung zur Beseitigung des falschen Lichts angewendet habe; diese aber schwäche, wenn concentrirt genug, auch das Licht der *D*-Linien zu sehr. Endlich kritisirt Lommel noch die Versuche Hagenbachs mit der Methode der gekreuzten Spectren, indem er ausführt, dass es schwierig sei, Abweichungen von der Stokesschen Regel daran zu erkennen, dass das derivirte Spectrum über das primitive hinausrage, weil das derivirte Spectum einen rundlichen Fleck darstelle, dessen Grenzen nicht genau zu bestimmen seien. Als Beweis gegen das Stokes'sche Gesetz beruft er sich dabei auf die nachstehende Figur, die Lubarsch für das Chlorophyll giebt.

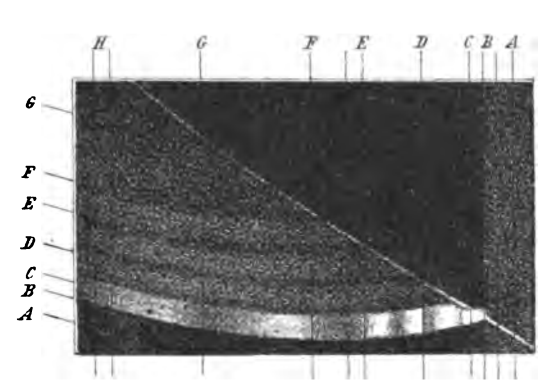


Fig. 99.

Lommel schliesst damit, dass er an seinen Versuchen sowohl wie an seiner Eintheilung der fluorescirenden Körper, wie an seiner Theorie festhalte, die zugleich das Stokes'sche Gesetz ergebe, soweit es richtig sei.

619. Auf diese Arbeit Lommels antwortete Hagenbach [1]) drei Jahre später. Er giebt Lommel in mehreren Punkten recht, insbesondere hinsichtlich der Abweichung von dem Lambert'schen Gesetz, die sich jedoch in der Praxis als verhältnissmässig geringfügig erweist. Auch hinsichtlich des Einflusses der Entfernung des Beobachters von der fluorescirenden Substanz kommt Hagenbach zur Uebereinstimmung mit Lommel, indem er die Richtigkeit des Lommel'schen Satzes für den Fall zugiebt, dass der Collimator nicht ganz mit Licht gefüllt sei; er habe in seinen früheren Publicationen immer den Fall im Auge gehabt, wo der Collimator ganz von dem benutzten Lichtbündel erfüllt werde, und hier habe seine Behauptung auch Gültigkeit. Weiter corrigirt Hagenbach seine früheren Rechnungen, discutirt einige nebensächliche Punkte und wendet sich dann wieder zur Frage nach der Gültigkeit der Stokes'schen Regel. Er hat hier die Versuche von Lommel sowohl wie von Lubarsch wiederholt, ohne sich jedoch von der Thatsäch-

1) E. Hagenbach, Fluorescenz nach Stokes' Gesetz. Wiedem. Ann. **18**. p. 45—56 (1883)

lichkeit der von den genannten Beobachtern behaupteten Erscheinungen überzeugen zu können. Er giebt zu, dass man bei den Versuchen mit einer Natriumflamme das grüne Fluorescenzlicht sehen könne, allein dieses sei stets so schwach, dass man es nur bei unreinem erregenden Spectrum sehe, ausserdem sei möglich, dass man unter Umständen das Fluorescenzlicht noch sehen könne, wenn das erregende Licht bereits zu schwach sei, um mit dem Auge noch wahrgenommen werden zu können. Er könne daher alle bisher angegebenen Versuche nicht als gegen die Stokes'sche Regel beweisend anerkennen, obwohl auch er der Meinung sei, dass das Stokes'sche Gesetz nur empirisch sei und durch einen einzigen schlagenden Beweis bei einem Körper als unrichtig nachgewiesen werden könne. — Gegen Lamansky bemerkt Hagenbach bei dieser Gelegenheit, dass er irre, wenn er glaube, einen Beweis für die absolute Gültigkeit der Stokes'schen Regel erbracht zu haben. Er habe nur bewiesen, dass die Brechbarkeit beim Fluorescenzvorgang vermindert werden könne, was niemand bezweifelt habe; um die Gültigkeit der Stokes'schen Regel zu prüfen, hätte Licht aus dem Bereich des Fluorescenzspectrums genommen werden müssen, was jedoch nicht geschehen sei.

620. Diese letzte Bemerkung Hagenbachs bezieht sich auf eine weitere Arbeit, die Lamansky mittlerweile, noch ohne Kenntniss der Kritik Lubarschs publicirt hatte[1]). Er beschreibt darin einen besonderen Apparat zur Untersuchung der Fluorescenz von Flüssigkeiten, der jedoch einfach aus zwei an einem Theilkreis befestigten Spectroscopen à vision directe besteht, von denen das eine zur Belichtung, das andere zur Beobachtung des erregten Lichtes dient: dabei fällt das erregende Licht unmittelbar auf die Flüssigkeitsoberfläche. Lamansky findet nun wieder das Stokes'sche Gesetz an Magdalaroth, Eosin und Fluorescein bestätigt und bezeichnet es daher als „absolut" gültig. Ausserdem behauptet er, dass weder die Concentration, noch die Schichtdicke einen Einfluss auf die Ausdehnung des erregten Spectrums habe.

Bei diesen Versuchen unterlässt es Lamansky jedoch, wie bereits hervorgehoben worden ist, Licht zur Erregung zu verwenden, das dem Bereich des Fluorescenzspectrums angehört, so dass seine Versuche gar nichts gegen Lommel beweisen. Auch sonst finden sich bei Lamansky noch eine Reihe von Unrichtigkeiten und Missverständnissen, auf die zuerst Lubarsch[2]) hinwies. Es lohnt sich nicht, auf sie weiter einzugehen.

621. Im Gegensatz zu Lamansky findet Linhardt[3]) bei einer Untersuchung von fünf neu hergestellten Farbstoffen die Ergebnisse Lommels bestätigt. Er bestimmt bei dieser Gelegenheit auch einige der in der Lommel'schen Theorie vorkommenden Constanten, insbesondere den sogenannten

1) S. Lamansky, Ueber Fluorescenz. Wiedem. Ann. **11**. p. 908—912 (1880). — dazu auch Journ. de Phys. **8**. p. 396 (1879).

2) O. Lubarsch, Bemerkungen zu den Arbeiten des Herrn Lamansky über Fluorescenz. Wiedem. **14**. p. 575—580 (1881).

3) E. Linhardt, Ueber Fluorescenz erster Art, Diss. Erlangen, bei E. Th. Jacob. 1882, 22 pp. 8°.

Widerstandscoefficienten, der auf den für Chlorophyll geltenden Werth als Einheit bezogen wird.

Auch Lommel selbst hat weiterhin noch einige neue fluorescirende Substanzen beschrieben, die der Stokes'schen Regel nicht folgen[1]). Unter ihnen sei insbesondere das Jodgas genannt. An seine Untersuchung knüpften später Wiedemann und Schmidt[2]) an, die die wichtige Beobachtung machten, dass noch eine ganze Anzahl anderer Gase und Dämpfe zu fluoresciren vermögen. An ihre Arbeiten wiederum schliessen sich dann die Untersuchungen Woods u. A. an, die sich besonders auf den Dampf des Natriums beziehen und die in dem Abschnitt über Linienfluorescenz ausführlich dargestellt werden sollen[3].)

622. In die gleiche Zeit wie die letzterwähnten Arbeiten Lommels fällt eine Discussion mit Ketteler[4]) und die Fortsetzung der Discussion mit Wüllner[5]). Die Kritik Kettelers richtet sich besonders gegen zwei Punkte in den Ausführungen Lommels, nämlich erstens gegen dessen Ableitung der für fluorescirende Flüssigkeiten geltenden Modification des Lambert'schen Gesetzes, bei der die Brechung an der Oberfläche nicht berücksichtigt sei und zweitens gegen die Ableitung des continuirlichen Charakters des Fluorescenzlichtes aus dem Auftreten stark gedämpfter Schwingungen. Solche Schwingungen passten nur zu nicht stationären Vorgängen, also z. B. zur Phosphorescenz. Ausserdem komme der Zerlegung nach der Fourier'schen Reihe nur eine formelle Bedeutung zu, da ja sonst auch bei der Reflexion an stark absorbirenden Körpern, wo mit einem Exponentialfactor versehene Amplituden auftreten, eine derartige Zerlegung ein continuirliches Spectrum liefern müsse. Hierauf erwidert dann Lommel[6]), dass auch bei der Fluorescenz der Vorgang nicht stationär sei, vielmehr für jedes einzelne Molecel, entsprechend grossen Werthen des Exponentialfactors der Zeit, sehr schnell ablaufe und durch das einfallende Licht immer wieder erregt werde. Fluorescenz und Phosphorescenz seien also identisch und nur durch die Grössenordnung der Abklingungsconstante unterschieden. Sodann aber habe die Zerlegung nach der Fourier'schen Reihe objective Bedeutung; sie liefere jedoch nur dann eine Folge von Wellen mit variabler Länge, wenn die Zeit im Exponenialfactor vorkomme, nicht jedoch, wenn nur die Eindringungstiefe eingehe, wie in dem von Ketteler genannten Beispiel. Dann erhalte man bei der Zerlegung eine Folge von Wellen constanter Länge, aber

1) E. Lommel, Die Fluorescenz des Joddampfes. Wiedem. Ann. **19**. p. 356—358 (1883). — Die Fluorescenz des Kalkspathes. Wiedem. Ann. **21**. p. 422—427 (1884). — Beobachtungen über Fluorescenz. Wiedem. Ann. **24**. p. 288—292 (1885).

2) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Lichtemission organischer Substanzen in gasförmigem, flüssigem und festem Zustand. Wiedem. Ann. **56**. p. 18—36 (1895).

3) Vergl. § 633 u. f.

4) E. Ketteler, Einige Bemerkungen zu den Arbeiten der Herrn Lommel, Glazebrook und Mathieu. Wiedem. Ann. **15**. p. 613—623 (1882).

5) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik 4. Aufl. **2**. p. 330—334 (1883).

6) E. Lommel, Zur Theorie des Lichts. Wiedem. Ann. **16**. p. 427—441 (1882).

variabler Phase. In der vierten Auflage seines Lehrbuches hatte ferner Wüllner erneut die Lommel'sche Theorie einer Kritik unterzogen und ähnlich wie Ketteler besonders auf drei Punkte als ihre schwache Seite hingewiesen hatte. Diese Punkte waren 1. die Ableitung der Fluorescenz aus einem Ausdrucke, der noch die Zeit als Factor enthalte, während doch der Fluorescenzvorgang offenbar ein stationärer sei; 2. die Ableitung des continuirlichen Characters des Fluorescenzspectrums aus dem Auftreten einer gedämpften Schwingung; 3. der Mangel einer Unterscheidung zwischen Absorption mit Fluorescenz und Absorption ohne Fluorescenz.

623. Auf diese Einwände antwortet Lommel [1]) nun, dass das beobachtete Fluorescenzspectrum als Mittelwerth aller Emissionen der einzelnen Moleceln stationär sei; ferner, dass man die gedämpfte Schwingung nach dem Fourier'schen Satze in Sinusschwingungen zerlegen könne, die somit ein continuirliches Spectrum lieferten; drittens endlich, dass die absorbirenden Substanzen ohne Fluorescenz nur scheinbar nicht fluorescirten; sie hätten ihre Fluorescenz im Ultraroth. Es mag gleich vorgreifend bemerkt werden, dass Wüllner [3]) diese Gründe nicht gelten lässt. 10 Jahre später ist dann Jaumann [4]) ohne Kenntnis der Arbeiten Lommels auf den gleichen Gedanken zurückgekommen, der der Lommel'schen Theorie zu Grunde liegt. Hieran hat sich dann eine Discussion [5]) zwischen Fürst Galitzin [3]) auf der einen und Jaumann [6]) und Lommel [7]) auf der anderen Seite geschlossen, die an die nahe verwandte Frage nach der Ursache der Verbreiterung der Spectrallinien anknüpfte. Ausser bei dieser Gelegenheit ist später noch von verschiedenen anderen Seiten an der Lommel'schen Theorie Kritik geübt worden [8]). Wir wollen an dieser Stelle nicht auf die einzelnen Einwände eingehen. Nachdem, wie wir sogleich sehen werden, sich die nothwendigen thatsächlichen Voraussetzungen über die bei fluorescirenden Körpern im Sichtbaren und im Ultraroth vorhandenen Absorptionsstreifen als unzutreffend erwiesen haben, fällt diese Theorie, schon ganz unabhängig von weiteren Einwendungen. Sie kann ferner nicht erklären, warum das Maximum des Fluorescenzlichtes nicht mit dem Maximum der Absorption zusammenfällt, da sie von Resonanzgleichungen ausgeht. Ebenso geht es jeder anderen Theorie, die man etwa auf der gleichen Grundlage aufzubauen versuchen wollte. Um

1) E. Lommel, Zur Theorie der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **25**. p. 643—655 (1855).

2) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl. **4**. p. 437—444 (1899).

3) G. Jaumann, Zur Kenntniss des Ablaufs der Lichtemission. Wiedem. Ann. **53**. p. 832—840 (1894). — Wiedem. Ann. **54**. p. 178—180 (1895).

4) Man vergl. hierzu auch Bd. II. p. 321 dieses Handbuches.

5) Fürst B. Galitzin, Zur Theorie der, Verbreiterung der Spectrallinien. Bull. St. Pétersb. (5) **2**. p. 397—415 (1895). — Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien. Wiedem. Ann. **56**. p. 78—100 (1895).

6) G. Jaumann, Wiedem. Ann. **54**. p. 178 (1895).

7) E. Lommel, Verbreiterung der Spectrallinien, continuirliches Spectrum, Dämpfungsconstante. Wiedem. Ann. **56**. p. 741—745 (1895).

8) Es sei hier nur das Urtheil Drudes angeführt; Lehrbuch der Optik. 2. Aufl. Leipzig 1906. p. 527.

diese Schwierigkeiten zu umgehen, hat daher in neuerer Zeit Voigt[1]) einen Ansatz für eine Fluorescenztheorie aufgestellt, bei welchem innerhalb des fluorescirenden Mediums zwei verschiedene Zustände des Trägers der Emission angenommen werden[2]), deren Absorptionsvermögen und Fluorescenzvermögen (resp. Dämpfung) verschieden sind. Die Absorption entspricht dem einen Zustand mit grosser Dämpfung; dieser geht unter dem Einflusse des Lichtes in den zweiten über, in welchem die während der ersten Periode absorbirte Energie als Fluorescenzlicht wieder ausgestrahlt wird. Auf diesem Wege ist die erwähnte Fundamentalschwierigkeit beseitigt. Wir werden uns später eingehender mit den Ausführungen Voigts beschäftigen müssen, zu deren Grundgedanken die Auseinandersetzungen Starks[3]) nichts Neues hinzufügen, ausser dass über die Natur der beiden Zustände speciellere Hypothesen gemacht werden.

624. Es ist bereits wiederholt erwähnt worden, dass die Lommel'sche Theorie für eine Reihe von fluorescirenden Körpern im Ultraroth gelegene Absorptionsstreifen voraussetzt, deren Lage sich ungefähr aus der Fluorescenz und einem zweiten fluorescenzerregenden Absorptionsstreifen berechnen lässt. Es lag daher nahe, die Theorie zu prüfen, indem man nach solchen Streifen sucht. Dies geschah zuerst durch Wesendonck[4]). Er untersuchte nach der phosphorographischen Methode die Absorption von Aesculinlösungen im Ultraroth, ohne jedoch an der erwarteten Stelle einen Absorptionsstreifen finden zu können. Seine Resultate sind jedoch nicht entscheidend gegen Lommel. Aehnliche Versuche sind dann später noch wiederholt ausgeführt worden. Es seien hier nur die Arbeiten von Schmidt[5]) und von Donath[6]) genannt. In der ersten wird nach den verschiedensten Seiten hin geprüft, ob sich die Lommel'sche Theorie mit den Thatsachen vereinigen lässt, mit negativem Resultate, insbesondere was die gesuchten Absorptionsstreifen betrifft. In der zweiten handelt es sich lediglich um die Auffindung der von der Theorie verlangten Absorptionsstreifen; auch hier ist das Resultat negativ. Nach alledem muss also constatirt werden, dass die von Lommel

---

1) W. Voigt, Zur Theorie der Fluorescenzerscheinungen. Arch. Néerl. Sc. Soc. Holl. (2) **6**. p. 352—366 (1901). — Fluorescenz und kinetische Theorie. Gött. Nachr. p. 184—185 (1896). Hierzu auch J. D. Everett, On dynamical illustrations of certain optical phenomena. Phil. Mag. (5) **46**. p. 327—243 (1898).

2) Die Idee rührt von E. Wiedemann her. cfr. E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37**. p. 177—248 (1889). Man vergl. auch Kap. V § 562 p. 817.

3) J. Stark, Ueber Absorption und Fluorescenz im Bandenspectrum und über Fluorescenz des Benzols. Physical. Zs. **8**. p. 81—85 (1907).

4) K. Wesendonck, Ueber die Diathermansie von Aesculinlösungen. Wiedem. Ann. **23**. p. 548—553 (1884).

5) G. C. Schmidt, Beiträge zur Kenntnis der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **58**. p. 103—131 (1896).

6) B. Donath, Bolometrische Untersuchungen über Absorptionsspectra fluorescirender Substanzen und ätherischer Oele. Wiedem. Ann. **58**. p. 606—662 (1896).

aufgestellte Theorie des Fluorescenzvorganges sowohl aus theoretischen wie aus experimentellen Gründen unhaltbar ist.

625. Doch wir wollen nun wieder zu dem ersten Punkte zurückkehren, um den sich der lange Streit drehte, zur Frage nach der Gültigkeit der Stokes'schen Regel. Nach Hagenbachs letzter Publication versuchte zunächst Wesendonck[1]) die Streitfrage zur Entscheidung zu bringen. Er benutzt zur Erzeugung des erregenden Spectrums nur Spiegel in Combination mit zwei Prismen. Das Licht geht dabei durch mehrere Spalte, von denen der erste zur Herstellung eines Spectrums benutzt wird, der zweite aus dem erzeugten Spectrum einen Streifen herausschneidet, und der dritte endlich zur Abblendung des erregenden Lichtes dient, nachdem dieses nochmals durch ein Prisma gegangen ist. Das erregende Licht fällt streifend auf ein Flüssigkeitsgefäss, und man beobachtet mit einem in einem Schutzkasten stehenden Spectroscop. Bei allen Versuchen, die Wesendonck mit Naphtalinroth anstellt, findet er die Resultate Lommels und Lubarschs bestätigt. Hinsichtlich der im Gesichtsfelde erscheinenden Aureole, die nach der Annahme Hagenbachs die Ursache der gegen das Stokes'sche Gesetz verstossenden Fluorescenz sein sollte, schliesst sich Wesendonck der Erklärung Lommels an, wenn er auch nicht mit Bestimmtheit nachweisen kann, dass in der That dies fremde Licht homogen und gleichfarbig mit dem zur Erregung benutzten ist.

626. Auch dieser Punkt wurde jedoch bald darauf durch Versuche Stengers und gemeinsame Versuche Stengers und Hagenbachs erledigt und somit die Hauptstreitfrage im Sinne Lommels entschieden, während andere Angaben Lommels auch jetzt noch nicht bestätigt werden konnten. Es bildet die Arbeit Stengers der Hauptsache nach den Abschluss des langen Streites um das Stokes'sche Gesetz und damit zugleich den Abschluss der älteren Periode der Untersuchungen über Fluorescenz. Sie soll daher die letzte Arbeit sein, die in dieser geschichtlichen Uebersicht ausführlicher besprochen wird.

Stenger erörtert zunächst die verschiedenen Beobachtungsmethoden, deren wir im Vorstehenden eingehend gedacht haben. Das Ergebniss seiner Kritik ist, dass weder die Methode der gekreuzten Spectren, noch die Abschneidung einer Hälfte des erregenden Spectrums, noch die Methode der Totalreflection, wie sie Brauner angewendet hatte, zur Entscheidung über die Gültigkeit der Stokes'schen Regel zu brauchen seien, da es nicht möglich sei, das erregende Licht homogen zu machen. Brauchbar sei allein die Methode, absorbirende Medien zur Reinigung des erregenden Lichtes zu benutzen, oder aus einem reinen Spectrum ein Stück auszuschneiden. Die

---

1) K. Wesendonck, Ueber die Fluorescenz des Naphtalinroths. Wiedem. Ann. **26**. p. 525—527 (1885).

2) F. Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. **28**. p. 201—230 (1886).

letzte Methode sei ihrer Lichtstärke wegen die beste. Ob sie brauchbar sei, hänge davon ab, was die Ursache der Aureole sei, die man nun im Spectrum rechts und links von dem Streifen des erregenden Lichtes sehe. Stenger zeigt nun, dass in der That dies fragliche Licht homogen und durch Diffusion an den Linsen und Prismen erzeugt ist. Es genügt eine Verkürzung des Spaltes, um dies zu zeigen, da die Aureole alsdann auch oberhalb und unterhalb der betreffenden Spectralstelle auftritt. In gemeinsamen Versuchen mit Hagenbach überzeugte sich auch dieser von der Richtigkeit der Stenger'schen Auffassung, und da die Thatsache der Abweichungserscheinung schon früher zugegeben war, so fiel der Widerspruch von selbst, und dieser Hauptpunkt des Streites nahm einen unerwartet einfachen Ausgang.

Stenger konstatirt ferner, dass man mit jedem Verfahren, sowohl bei Beobachtung des Flüssigkeitsspiegels, wie bei streifender Incidenz auf ein Flüssigkeitsgefäss, wie endlich auch bei Benutzung eines fluorescirenden Okulars stets die gleichen Resultate erhält. Am grössten sind die Abweichungen von der Stokes'schen Regel bei Eosin und Fluorescein.

Während so die Lommel'sche Behauptung qualitativ bestätigt wird, ergeben sich eine Reihe anderer Resultate, wenn die Lichtvertheilung im erregten Spectrum bei wechselnder Anregung untersucht wurde. Lommel hatte behauptet, dass bei den von ihm der ersten Klasse zugewiesenen Körpern das Fluorescenzlicht seiner Zusammensetzung nach unabhängig vom erregenden Lichte sei und hatte scheinbare Verschiebungen des Maximums im Fluorescenzspectrum durch die gleichzeitige Wirkung der Absorption erklärt. Stenger sucht dann nachzuweisen, dass Lommel in der That zu ausgedehnte Fluorescenzspectra beobachtet habe, so dass die experimentellen Grundlagen seiner Theorie unsicher seien, wenn er auch in dem einen Punkte, nämlich hinsichtlich der Verletzung der Stokes'schen Regel, Recht habe. Stenger schliesst weiter aus seinen Versuchen, dass der Satz von Lommel: „Mit wachsender Absorptionsfähigkeit der erregenden Strahlen ändert sich die Farbenmischung des Fluorescenzlichtes derart, dass dessen stärker absorbirbare Theile einen verhältnissmässig grösseren Antheil an seiner Zusammensetzung gewinnen“ falsch sei. Er fasst dann sein Resultat in vier schon von Lommel ausgesprochenen Sätzen zusammen, die er allein als richtig anerkennt. Wir wollen diese Sätze hier anführen, da sie gewissermaassen das Facit der ganzen Auseinandersetzung bilden.

1) Im fluorescirenden Spectrum entspricht jedem Maximum der Absorption ein an derselben Stelle gelegenes Maximum der Fluorescenz. Die Intensitätsunterschiede der Fluorescenz sind jedoch weniger schroff als die der Absorptionsmaxima, d. h. die schwächeren Maxima treten im fluorescirenden Spectrum verhältnissmässig stärker hervor, als im Absorptionsspectrum.

2) Mit wachsender Concentration nimmt die Intensität des Fluorescenzlichtes anfangs bis zu einem Maximum zu und dann wieder ab.

3) Das Verhältniss des von einer oberflächlichen Schicht ausgesendeten Fluorescenzlichtes zu dem aus dem Innern kommenden wird mit wachsender Absorption grösser.

4) Das Verhältniss des von der oberflächlichen Schicht herrührenden Fluorescenzlichtes zu dem aus grösserer Tiefe kommenden wird um so kleiner, aus je grösserer Entfernung man beobachtet.

5) Die Farbenmischung des Fluorescenzlichtes ändert sich mit wachsender Concentration derart, dass die stärker absorbirbaren Bestandtheile immer mehr gegen die minder absorbirbaren zurücktreten.

6) Die Stokes'sche Regel ist nicht allgemeingültig.

Zu diesen Sätzen kommen noch einige weitere, die Stenger erhält, indem er die gleichen Körper (Fluorescein, Eosin und Magdalaroth) in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Es war dies zwar auch von früheren Beobachtern, zuerst von Stokes geschehen, allein inzwischen hatte Kundt seine Regel für die Verschiebung der Absorptionsstreifen in Medien mit verschiedenem Brechungsindex [1]) aufgestellt. Stenger untersucht, ob sich die fluorescirenden Substanzen analog verhalten, und kommt zum Schlusse:

7) Wenn derselbe Farbstoff in verschiedenen Lösungsmitteln Fluorescenz zeigt, so sind die Maxima im Fluorescenzspectrum (wie auch im Absorptionsspectrum) innerhalb gewisser Grenzen variabel, und zwar rücken sie im allgemeinen um so weiter nach dem weniger brechbaren Ende, je grösser das Brechungs- resp. Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist.

8) Es liegt stets das Maximum im Fluorescenzlichte weiter nach dem rothen Ende als das Absorptionsmaximum (wie schon Lommel behauptet hatte).

9) Der von Lubarsch herrührende Satz: „Das Fluorescenzspectrum einer Substanz kann nur Strahlen enthalten, die an Brechbarkeit oberhalb der Stelle liegen, an welcher in sehr verdünnter Lösung zuerst eine Spur von Absorption auftritt“, gilt nicht allgemein.

Stenger [2]) ist noch einmal auf die in 7) behandelte Frage zurück gekommen und hat auch die „Disgregation“ der Molecüle in den Lösungen zur Erklärung von Farbwechseln der Fluorescenz, die gegen die Kundt'sche Regel verstossen, und der Aenderung der Fluorescenzhelligkeit mit der Concentration herangezogen. Es sei an dieser Stelle nur erwähnt, dass sowohl an den Fluorescenzwechsel im Lösungsmittel, wie an den Einfluss einer Dissociation der fluorescirenden Substanz eine Reihe weiterer Arbeiten angeknüpft haben, bei denen sich, ähnlich wie bei den Untersuchungen über die Kundt'sche Regel, ergeben hat, dass die Dinge nicht so einfach liegen, wie Stenger annahm, und dass die Kundt'sche Regel auch für fluorescirende Körper keinen einfachen Sinn hat. Es ist möglich, aber nicht erwiesen, dass die ionisirende

1) Vergl. dieses Handbuch Bd. III. p. 80 ff.

2) F. Stenger, Ueber die Gesetzmässigkeiten im Absorptionsspectrum eines Körpers. Wiedem. Ann. 33. p. 577—586 (1888) (Theil IV).

Kraft des Lösungsmittels und damit die Dielectricitätsconstante zur Erklärung herangezogen werden muss.

627. Was die übrigen Sätze Stengers betrifft, so sind sie bisher nicht widerlegt worden und können als qualitativ richtig bezeichnet werden. Um weiter zu kommen als Hagenbach, Lommel und Stenger, musste man quantitative Messungen anstellen. Diese sind dann auch später nach verschiedenen Richtungen hin ausgeführt worden, obwohl man sagen muss, dass die Hauptsache noch zu thun bleibt, und dass die vorhandenen Arbeiten nur als erster Anfang auf diesem Gebiete bezeichnet werden können. Quantitative Messungen über das Verhältniss der Intensität des erregenden Lichtes zu der des erregten stellte Knoblauch[1]) an, über den Einfluss der Concentration Walter[2]), Knoblauch[1]), Spring[3]) und Buckingham[4]), über den Intensitätsverlauf in Fluorescenzspectren bei verschiedenartiger Anregung Nichols und Merritt[5]), über die Grösse der Absorption während der Fluorescenz Burke[6]), Nichols und Merritt[5]), Camichel[7]) und Wick[8]). Wir erwähnen alle diese Arbeiten, in denen zum Theil neue und interessante Erscheinungen beobachtet wurden, an dieser Stelle nur, ohne auf ihren Inhalt näher einzugehen, um Wiederholungen bei der systematischen Darstellung der Fluorescenzerscheinungen zu vermeiden.

628. Merkwürdiger Weise hat Salet[9]) mehrere Jahre nach Stenger

---

1) O. Knoblauch, Ueber die Fluorescenz von Lösungen. Wiedem. Ann. **54**. p. 193—220 (1895).

2) B. Walter, Die Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der Concentration. Wiedem. Ann. **34**. p. 316—326 (1888). — Ueber den Nachweis des Zerfalles der Moleculargruppen durch Fluorescenz- und Absorptionserscheinungen. Wiedem. Ann. **36**. p. 512—532 (1889). — Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. W. Böhlendorff zu meiner Abhandlung über den Molecularzerfall in Lösungen. Wiedem. Ann. **45**. p. 189—190 (1892). Hierzu W. Böhlendorff, Bemerkung zur Abhandlung des Hrn. B. Walter, Ueber den Nachweis des Molecularzerfalls in Lösungen etc. Wiedem. Ann. **43**. p. 784—789 (1891) und E. Wiedemann, Bemerkung zu der Erwiderung des Hrn. Walter gegen Hrn. Böhlendorff. Wiedem. Ann. **46**. p. 160—162 (1892). Man vergl. auch Bd. III. p. 24.

3) W. Spring, Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes. Acad. roy. de Belg. Bull. cl. d. sc. p. 201—211 (1905).

4) E. Buckingham, Ueber einige Fluorescenzerscheinungen. Zs. physic. Chem. **14**. p. 129—148 (1894).

5) E. L. Nichols und E. Merritt, The spectrophotometric study of fluorescence. Phys. Rev. **18**. p. 122—123, p. 403—418 (1904). — Studies in luminescence. Phys. Rev. **19**. p. 18—36 (1904). — E. L. Nichols, Die neuere Forschung über die Physik der Fluorescenz. Jahrb. Radioact. **2**. p. 149—186 (1905).

6) J. Burke, On the change of absorption produced by fluorescence. Proc. Roy. Soc. **61**. p. 485—487 (1897). — On the change of absorption produced by fluorescence. Phil. Trans. **191**. A. p. 87—105 (1898). — Note on fluorescence and absorption. Proc. Roy. Soc. **76**. A. p. 165—166 (1905). — Nat. **71**. p. 597 (1905).

7) C. Camichel, Sur la fluorescence. C. R. **140**. p. 139—141 (1905), **141**. p. 185—188, p. 249—252 (1905). — Fluorescence. J. de phys. (4) **4**. p. 873—884 (1904). Hierzu auch E. L. Nichols und E. Merritt, Phys. Rev. **18**. p. 447—449 (1904).

8) F. Wick, Fluorescence absorption. Phys. Rev. **24**. p. 407—420 (1907).

9) G. Salet, Sur la loi de Stokes, sa vérification et son interprétation. C. R. **115**. p. 283—284 (1892).

noch einmal auf Grund der Beobachtungen Lamanskys und eigener Beobachtungen die Gültigkeit der Stokes'schen Regel behauptet und sogar geglaubt, dieselbe aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie als nothwendig nachweisen zu können. Würde man, so führt Salet aus, durch Fluorescenz rothes Licht in blaues verwandeln können, so wäre es mit Hülfe des letzteren möglich, chemische Verbindungen zu erzeugen, die sonst nur mit Hülfe höherer Temperatur hervorgerufen werden könnten, was eben gegen den zweiten Hauptsatz verstosse.

Es berührt sich dieser Gedankengang mit den zuerst von Wiedemann[1]) angestellten Ueberlegungen, dass man die Temperatur der Strahlung berücksichtigen müsse, um mit dem zweiten Hauptsatz in Uebereinstimmung zu bleiben. Während Wien[2]) jedoch in Ausgestaltung dieser Ueberlegungen zeigen konnte, dass Abweichungen von der Stokes'schen Regel parallel gehen müssen mit gesteigerter Absorption während der Fluorescenz und so die von Burke[3]) gefundenen Erscheinungen vorhersagte, ist der von Pellat[4]) herrührende Satz über die chemischen Wirkungen, auf den Salet sich stützt, wie schon Nernst[5]) bemerkt hat, unrichtig, so dass, wie Wesendonck[6]) hervorhebt, das Argument Salets zusammenfällt, ganz abgesehen schon von den unrichtigen experimentellen Voraussetzungen, von welchen Salet ausgeht. —

629. Wir verlassen damit die Stokes'sche Regel, diese crux interpretum, wie Voigt sie nennt[7]), die einen so breiten Raum in den Untersuchungen über Fluorescenz eingenommen hat und nun zuletzt noch überleitet zu den modernen Untersuchungen über Entropie der Strahlung, und wollen, soweit das bisher noch nicht geschehen ist, wenigstens einen Blick auf die Richtungen werfen, in welchen sich die sonstigen neueren Untersuchungen über Fluorescenz bewegt haben.

Die Erfolge, die die Einführung des Ionenbegriffs auf anderen Gebieten aufzuweisen hatte, haben naturgemäss dazu geführt, auch die Fluorescenzerscheinungen in Lösungen in Beziehung zu setzen zu der Ionisirung der gelösten Substanz. Dabei ist ein Theil der Beobachter, die bereits bei Gelegenheit der quantitativen Untersuchungen über den Einfluss der Concentration genannt werden, zu dem Schlusse gelangt, dass die Ionen allein die Träger der

1) E. Wiedemann, Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz. Wiedem. Ann. **34.** p. 447—463 (1888). — Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37.** p. 177—248 (1889). — Zum zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Wiedem. Ann. **38.** p. 485—487 (1889).

2) W. Wien, Temperatur und Entropie der Strahlung. Wiedem. Ann. **52.** p. 132—165 (1894).

3) J. Burke, Proc. Roy. Soc. **61.** p. 485—487 (1897) Man vergl. § 627.

4) J. Pellat, C. R. **107.** p. 34—38 (1889).

5) W. Nernst, Fortschritte der Physik, **44.** (1) p. 130 (1888).

6) K. Wesendonck, Zur Thermodynamik der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **62.** p. 706—708 (1897).

7) W. Voigt, Zur Theorie der Fluorescenzerscheinungen. Arch. Néerl. (2) **6.** p. 352—366 (1901).

Fluorescenz seien, während andere, und auch wohl mit Recht, der Meinung sind, dass zwar die Ionisation eine wichtige Rolle bei den Fluorescenzerscheinungen spielt, allein ebensowenig wie bei der Absorption verdünnter Lösungen zur Erklärung der beobachteten Thatsachen reicht. Umgekehrt haben Nichols und Merritt[1]) einen Einfluss der Belichtung auf die Ionisirung der fluorescirenden Substanz festgestellt, den freilich Camichel[2]) nicht wieder finden kann. Es ist möglich, dass in diesem Zusammenhange die Beobachtungen über die physiologischen Wirkungen der fluorescirenden Körper zu nennen sind, von denen jüngst Tappeiner[3]) eine Zusammenstellung gegeben hat.

630. In breiter Weise haben sich weiter die ebenfalls an Stokes anknüpfenden Untersuchungen über die Beziehung des Fluorescenzvermögens zur chemischen Constitution entwickelt. Wir sehen ab von einzelnen Aperçus und von unzähligen Specialangaben über einzelne Körper und nennen nur die Namen der Forscher, die genauer präcisirte Theorien über den Zusammenhang zwischen Constitution und Fluorescenz aufgestellt haben. Liebermann[4]), Dewar[5]), Knecht[6]), Armstrong[7]), Hartley[8]) sind die Vorläufer, denen Meyer[9]), Hewitt[10]), Kauffmann[11]), Kehrmann[12]), Baly, Desch,

1) E. L. Nichols und E. Merritt. The effect of light upon the absorption and the electrical conductivity of fluorescent solutions. Phys. Rev. **18**. p. 396. p. 447—449 (1904).

2) C. Camichel, Fluorescence. Journ. de phys. (4) **4**. p. 873—884 (1905).

3) H. v. Tappeiner und A. Jodlbauer, Die sensibilisirende Wirkung fluorescirender Substanzen. VIII u. 210 pp. 8⁰ Leipzig, F. C. W. Vogel.

4) C. Liebermann, Ueber die Fluorescenz in der Anthracenreihe. Chem. Ber. **13**. p. 913—916 (1880).

5) J. Dewar, Studies in chinoline series. Proc. Roy. Soc. **36**. p. 164—169 (1880).

6) C. Knecht, Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution der organischen Verbindungen. Diss. Zürich (1882). Chem. Ber. **15**. p. 298—302 p. 1068—1072 p. 1375—1378, (1882).

7) H. E. Armstrong, The origin of colour and the constitution of colouring matters. Chem. News. **57**. p. 106—108 (1888). — J. chem. Soc. **61**. p. 789—790 (1892) — Proc. chem. Soc. **8** p. 191 (1892). — Proc. chem. Soc. **9**. p. 54 (1893). — The conditions of chemical change and of electric conduction in gases, and on the phenomenon of luminosity. Proc. Roy. Soc. **70**. p. 94—109 (1901). — E. Armstrong and Lowry, The phenomenon of luminosity and their possible correlation with radioactivity. Proc. Roy Soc. **72**. p. 258—264 (1904). — Chem. News **84**. p. 89—92 (1903).

8) W. N. Hartley, Observations on the origin of colour and on fluorescence. J. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893), sowie zahlreiche spätere Publicationen.

9) R. Meyer, Ueber einige Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. Festschrift der Herz. techn. Hochschule zu Braunschweig 1897, p. 167—204. — Zs. phyics. Chem. **24**. p. 468—508 (1897). — Naturwiss. Rundsch. **15**. p. 465—667 (1897). — Fluorescenz und chemische Constitution. Chem. Ber. **31** p. 510—514 (1898). — Chem. Ber. **36**. p. 2967—2970 (1903). — Naturwiss. Rundsch. **19**. p. 171—173 (1904).

10) J. Th. Hewitt, Beziehungen zwischen der Constitution und der Fluorescenz. Zs. physic. Chem. **34**. p. 1—19 (1900). — Fluorescence as related to the constitution of organic substances. Rep. Brit. Ass. Southport 1903. p. 628—630.

11) H. Kauffmann, Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. Chem. Ber. **33**. p. 1725—1742 (1900). — **34**. p. 682—697 (1901). — **35**. p. 3668—3673 (1902). — **38**. p. 789—793, p. 795—801 (1901). — Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. Naturw. Rundsch. **19**. p. 569—570 (1904). — Radiumstrahlen und Benzolderivate. Chem. Ber.

Stewart, Collie[1]), Formánek[2]), Woker[3]), Silberrad[4]) und andere folgen, indem sie, ähnlich, wie dies für die Absorption geschehen ist, entweder gewisse Gruppen (Fluorophore), oder gewisse Bindungen (z. B. chinoide), oder Bindungswechsel (Tautomerie) im Verein mit gewissen Nebenumständen zur Erklärung der Fluorescenz heranziehen. Wenn hier nun auch eine grosse Anzahl von unzweifelhaften Gesetzmässigkeiten gefunden worden sind, und es möglich erscheint, wenigstens innerhalb gewisser Körperklassen aus der Constitution auf das Fluorescenzvermögen zu schliessen und umgekehrt, so liegen doch andererseits die Verhältnisse ähnlich wie auf dem Gebiete der Absorption. Man vermag zwar mit Sicherheit anzugeben, dass die chemische Constitution in einer direkten Beziehung zum Fluorescenzvorgange steht. Allein wir sind noch weit davon entfernt, uns ein Bild von der Natur dieses Zusammenhanges machen zu können, und es besteht auch wenig Hoffnung, dass bald ein Fortschritt in dieser Richtung gemacht werden wird, da einerseits über die thatsächlichen Verhältnisse noch weitgehende Meinungsverschiedenheiten bestehen, andererseits auch für die einfachen Leuchtvorgänge bisher kein befriedigendes Bild aufgestellt worden ist.

631. Endlich haben wir der zahlreichen Untersuchungen zu gedenken, durch welche Fluorescenzvorgänge in Beziehung gesetzt werden zu anderen Erscheinungsgebieten der Physik, insbesondere zur Phosphorescenz, zu Luminescenzvorgängen im allgemeinen und zur Actinoelectricität. Auf den beiden zuerst genannten Gebieten hat sich insbesondere E. Wiedemann grosse Verdienste erworben, der, wie schon früher erwähnt, zuerst den Nachweis führte, dass man Fluorescenz continuirlich in Phosphorescenz überführen kann, und der in zahlreichen Schriften die characteristischen Eigenschaften der Photoluminescenz ebenso wie die der Luminescenz im allgemeinen untersucht und dargestellt hat. In diesen Zusammenhang gehören ferner die

---

37. p. 2946—2948 (1904). — Fluorescenz und chemische Constitution. Verh. d. physic. Ges. **7.** p. 14—21 (1905). — Ueber den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. Verh. Naturf.-Ges. Breslau **76.** (2) 1. p. 60 (1905). — Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution, 102 pp. 8° Stuttgart 1906 bei F. Enke. — Ueber fluorogene Gruppen. Ein Beitrag zur Theorie der Partialvalenzen. Lieb. Ann. **344.** p. 30—77 (1906). — H. Kauffmann und A. Beisswanger, Lösungsmittel und Fluorescenz. Zs. phys. Chem. p. 350—354 (1904). — Ueber Fluorescenz. Chem. Ber. **37.** p. 2612—2617 (1904). — Zu Kehrmann's Deutung des Fluorescenzwechsels. Chem. Ber. **38.** p. 793—794 (1905).

12) F. Kehrmann, Ueber Fluorescenz, Chem. Ber. **37.** p. 3581—3583 (1904).

1) E. Ch. Baly and J. N. Collie, The ultraviolett absorption spectra of aromatic compounds. Part. I. Benzene and certain monosubstituted derivatives. J. chem. Soc. **87.** p. 1332—1346 (1905). — and C. H. Desch, The ultraviolett absorption spectra of certain enol-keto-tautomerides. J. chem. Soc. **85.** p. 1029—1041 (1904) — **87.** p. 776—784 (1905). — and A. W. Stewart. The origin of color. Astrophys. J. **24.** p. 133—155 (1906).

2) J. Formánek, Ueber die Fluorescenz der Farbstoffe. Zeitschr. für Farbenindustrie **5.** p. 142—169 (1906).

3) G. Woker, On the theory of fluorescence. Phys. Rev. **20.** p. 371—372 (1906).

4) O. Silberrad, The relationship of colour and fluorescence to constitution. J. chem. Soc. **89.** p. 1787—1821 (1906).

Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Fluorescenz [1]), durch die ebenso wie durch die Versuche Wiedemanns der nahe Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz dargethan wird.

ZWEITER ABSCHNITT.

Linienfluorescenz.

632. In einigen Fällen besteht das Fluorescenzlicht aus einzelnen getrennten Linien, die den Charakter der Linien eines Linienspectrums besitzen, oder auch aus zahlreichen Linien, die nach Art der Componenten eines Bandenspectrums erster Art gesetzmässig angeordnet sind. Es sind bisher eine Anzahl Gase bekannt, die in der angegebenen Weise fluoresciren, und da die Erscheinungen, die man hierbei beobachtet, gänzlich verschieden sind von den sonst an fluorescirenden Körpern auftretenden, so wollen wir sie zuerst und gesondert besprechen. Wir theilen daher die Fluorescenzerscheinungen ein in Linien- und Bandenfluorescenz. Dieser Bezeichnung haftet eine gewisse Zweideutigkeit an, die von dem doppelten Gebrauche des Wortes Bande in der Spectroscopie herkommt. Man versteht nämlich unter Bande erstens ein Aggregat von Linien (homogenen Schwingungen), die einzeln den Charakter der Linien eines Serienspectrums besitzen, durch gewisse zahlenmässige Beziehungen (Deslandres'sche, Thiele'sche Formeln) wie durch ihr physikalisches Verhalten (Intensitätsverlauf, Fluorescenz, Abwesenheit des Zeemaneffectes, magnetisch activ) als zusammengehörig charakterisirt sind, in Emission und Absorption auftreten können und sich von den Linien eines Linienspectrums durch ihr massenhaftes und gruppenweises Auftreten sowie andere Anordnung und physikalisches Verhalten unterscheiden. Zweitens versteht man unter Bande auch jede inhomogene Emission oder Absorption, die ein bestimmtes Stück des Spectrums umfasst und innerhalb ihrer Grenzen einen continuirlichen Verlauf zeigt. Es giebt Fälle, wo man Banden zweiter Art aus Linien der Linienspectra durch gesteigerten Druck, Temperaturänderung etc. erzeugen kann, oder wo den Banden zweiter Art bei einem Aggregatzustand Banden erster Art der Lage nach bei einem anderen entsprechen (z. B. Benzol flüssig, gasförmig). Allein es hat sich im Allgemeinen ein so fundamentaler Unterschied zwischen beiden Arten der Banden gezeigt, dass die Vermuthung

---

1) G. Fitzgerald, Notes on fluorescence. Dubl. Proc. (2) **7**. p. 609—610 (1880). — J. Dewar, Phosphorescence and photographic action at the temperature of boiling liquid air. Chem. News **70**. p. 252—253 (1894). — E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895). — M. Geiger, Ueber die Fluorescenz bei verschiedenen Temperaturen. Verh. Naturhist. Ges. Nürnberg **16**. p. 1—7 (1906). — E. L. Nichols und E. Merritt, Studies in luminescence. Physic. Rev. **18**. p. 355—365 (1905). — Die neuere Forschung über die Physik der Fluorescenz. Jahrbuch Electr. **2**. p. 149—186 (1905). — Man vergl. auch Kap. V. Absch. 5 § 484 —492.

naheliegt, dass sie, ähnlich wie das Leuchten der festen Körper und der Gase durch zwei ganz verschiedene Arten von Mechanismen hervorgebracht werden. Um die Verwirrung zu vermeiden, die in manchen neueren Publicationen durch den unterschiedslosen Gebrauch des Wortes Bande für beide Gruppen von Erscheinungen entstanden ist, sei daher im Folgenden die Emission von Banden erster Art Linienfluorescenz genannt.

633. In der geschichtlichen Uebersicht ist bereits darauf hingewiesen worden, dass schon Stokes[1]) vergeblich versucht hat, bei Jod und Brom Fluorescenz nachzuweisen, und dass dies erst Lommel[2]) gelang. Lommel untersuchte Untersalpetersäure-, Chlor-, Brom- und Joddämpfe. Er fand, dass nur Jod fluorescire, und wies dies nach, indem er etwas Jod in einem Glaskölbchen verdampfte, so dass er nicht allzudichten Dampf erhielt, und dann mittelst einer Linse Sonnenlicht auf die Röhre concentrirte. Man sieht alsdann orangegelbes Fluorescenzlicht, das besonders hervortritt, wenn das auffallende Licht durch ein grünes Glas gegangen ist. Bei Einschaltung eines blauen Glases zeigte sich die Fluorescenz nur schwach und sie verschwand ganz bei Anwendung eines rothen Glases.

Wird das benutzte Sonnenlicht spectral zerlegt, so erweisen sich am wirksamsten die grünen Strahlen zu beiden Seiten der Linie E des Sonnenspectrums, weniger wirken die blaugrünen und gelben und gar nicht die rothen, blauen, violetten und ultravioletten Strahlen. Dies letztere wurde noch besonders unter Benutzung von Quarzapparaten nachgewiesen und zwar, indem ein Fluorescenzspectrum auf einer Aesculinlösung erzeugt wurde. Der hell erleuchtende ultraviolette Theil blieb dann ungeändert, wenn in einem vor den Spalt des Apparates gehaltenen Röhrchen Joddampf entwickelt wurde.

Das lichtschwache Spectrum des Jods erwies sich als zusammengesetzt aus Roth, Orange, Gelb und Grün, wobei das Orange am hellsten war. Es erschien continuirlich ohne hellere und dunklere Streifen.

Die übrigen genannten Dämpfe und Gase fluorescirten ebensowenig wie Lösungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lommel bemerkt, dass die Wirksamkeit der Strahlen zu erklären sei aus den Absorptionsverhältnissen des Joddampfes, und hebt hervor, dass Jod die einzige Substanz sei, bei welcher die violetten Strahlen gänzlich unwirksam seien.

Von den Schlüssen Lommels haben sich einige als unzutreffend erwiesen. Was die beim Joddampf constatirte Ausnahme betrifft, so hebt Lommel bereits selbst hervor, dass die nicht absorbirte Strahlung auch nicht fluorescenzerregend wirken könne; weiter hat sich gezeigt, dass das Spectrum durchaus nicht continuirlich ist.

1) G. Stokes, On the change of refrangibility of light. Phil. Trans. 1852, II. p. 463—562. 1853, III. p. 385—396.

2) E. Lommel, Die Fluorescenz des Joddampfes. Wiedem. Ann. **19**. p. 356—358 (1883).

Man erhält ein intensiveres Fluorescenzspectrum, wenn man nach dem Vorgange von Wiedemann und Schmidt[1]) das Jod in evacuirte Glaskugeln bringt und mit Sonnen- oder Bogenlicht beleuchtet, oder wenn man die weiter unten beim Natriumdampf beschriebene Anordnung von Wood anwendet.

Dass man bei primitiver Anordnung des Versuches nichts von einer Cannelirung des Fluorescenzspectrums bemerkt, erklärt sich erstens aus der Wirkung des breiten Spaltes, der in Rücksicht auf die Lichtschwäche des Fluorescenzspectrums angewendet wird[2]), und zweitens aus der Wirkung der Schichtdicke des fluorescirenden Dampfes selbst[3]), die dahin geht, den Intensitätsabfall an den Kanten der Banden zu verringern und auf diese Weise das Spectrum einem continuirlichen anzunähern.[4])

634. In neuester Zeit wird das Fluorescenzspectrum des Jods von R. W. Wood untersucht[5]). Es besteht aus einzelnen Linien, die den hellen Linien des Glühspectrums und Bandenemissionsspectrums sowie den dunklen Linien des Bandenabsorptionsspectrums entsprechen.

Ein grosser Theil der dunklen Linien, denen helle Linien des Fluorescenzspectrums entsprechen, dreht ferner die Polarisationsebene des Lichtes im Magnetfeld, gerade so wie dies beim Natriumdampf geschieht[6]).

Bringt man daher eine Kugel mit Joddampf zwischen die Pole eines Electromagneten und zwischen gekreuzte Nicols und beobachtet in der Richtung der Kraftlinien, so hellt sich das Gesichtsfeld auf, sobald der Magnet erregt wird. Das nunmehr durchgehende Licht ist grünlich gefärbt und erweist sich bei spectraler Zerlegung als aus zahlreichen hellen Linien zusammengesetzt, die dunklen Absorptionslinien des Dampfes entsprechen, ohne dass jedoch zu jeder dunklen Linie sich eine helle fände. Auch entsprechen sich die Intensitäten der hellen und dunklen Linien keineswegs, so dass der Intensitätsverlauf innerhalb der Banden des „magnetischen" Spectrums ein ganz anderer ist, als im Absorptionsspectrum. Nach den Beobachtungen an den D-Linien des Natriums sollte. man erwarten, das alle hellen Linien des „magnetischen Spectrums" mindestens doppelt seien. Es ist bisher jedoch Wood nicht gelungen, mit einem Gitter mittlerer Grösse eine Auflösung der Linien zu beobachten.

---

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand. Wiedem. Ann. **56**. p. 18—36 (1895). — G. C. Schmidt, Ueber die Beziehung zwischen Fluorescenz und Actinoelectricität. Wiedem. Ann. **64**. p. 708—724 (1898).

2) Vergl. Bd. I. p. 313.

3) H. Konen, Ueber die Spectren des Jod. Wiedem. Ann. **65**. p. 278 (1898).

4) Vergl. weiter unten und R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **12**. p. 329—336 (1906).

5) R. W. Wood, Physical optics, New York 1905. p. 443, — Phil. Mag. (6) **12**. p. 147—149 (1906).

6) R. W. Wood, The magnetic rotation spectra of vapors. John's Hopkins University circular 1906, p. 222—223. — Man vergl. auch § 639. — R. W. Wood. The fluorescence, magnetic rotation and temperatur emission spectrum of jodine vapour. Phil, Mag. (6) **12**. p. 329—336 (1906).

Wenn man ein entwickeltes Fluorescenzspectrum erhalten will, so ist es wie bereits erwähnt, nothwendig, das Jod in eine Glaskugel einzuschliessen und zu evacuiren. Wood findet, dass unterhalb eines Druckes von 15 cm in Luft überhaupt keine Fluorescenz auftritt, und dass das Fluorescenzspectrum sich erst unterhalb von Drucken von 1 cm erheblich entwickelt. In Wasserstoff beginnt die Fluorescenz schon bei 30 cm Druck, um aber später langsamer zuzunehmen, so dass bei etwa 2 cm die Fluorescenzhelligkeiten in Luft und Wasserstoff die gleichen sind.

Zur Erklärung dieser Erscheinung zieht Wood zwei Hypothesen in Betracht. Die erste berücksichtigt den Einfluss der molecularen Zusammenstösse und nimmt an, dass bei Anwesenheit eines zweiten Gases von hohem Druck die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstössen zu klein sei, als dass die Molecüle genügend Energie aus der einfallenden Strahlung aufspeichern könnten, um selbst Licht auszusenden. Dass über 130000 Lichtwellen Zeit hätten, bei Atmosphärendruck ihre Energie an das fluorescirende Molecel abzugeben, sieht Wood nicht als bedenklich für die Hypothese an. Wohl aber schliesst er aus dem Verhalten des Jods in Wasserstoff, dass die erste Annahme nicht zutreffen könne, da ja dann bei niederen Drucken die Fluorescenzintensitäten in Wasserstoff und Luft nicht gleich sein könnten. Wood zieht daher die zweite Hypothese vor, dass der Joddampf mit dem fremden Gase eine chemische Verbindung eingehe, sich sozusagen theilweise in ihm löse, so wie es bei Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff oberhalb der kritischen Temperatur beobachtet worden sei. Zu dieser Annahme passt auch das Verhalten des Anthracendampfes [1]).

Aendert man die Farbe des erregendes Lichtes, so ändert auch das Fluorescenzlicht seine Farbe. Es hat blaugrüne Farbe, wenn man mit blauem Lichte anregt, gelbgrüne, wenn mit Grün angeregt wird, und orange wenn man Gelb benutzt. Das Fluorescenzlicht erstreckt sich über den anregenden Theil des Spectrums und reicht noch ein Stück darüber hinaus nach Roth hin. Eine genauere Untersuchung steht noch aus.

Die Erscheinungen der Fluorescenz des Joddampfes bilden demnach, soweit die jetzigen Veröffentlichungen reichen, ein vollkommenes Gegenstück zu der Fluorescenz des Natriumdampfes, mit der wir uns weiterhin eingehend zu beschäftigen haben werden.

Da die Absorptionsspectra von Brom und Untersalpetersäure sich im Magnetfelde gerade so verhalten wie das Absorptionsspectrum des Jods, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch Fluorescenzspectra von ähnlichen Eigenschaften wie beim Jod existiren. Wood hat allerdings keine Fluorescenz beim Brom finden können.

635. Wie Wiedemann und Schmidt gezeigt haben, besitzen die Dämpfe einer Reihe organischer Körper das Vermögen zu fluoresciren. Man

---

1) Vergl. weiter unten.

bringt sie zu diesem Zwecke in evacuirte Glaskugeln, erhitzt diese und lässt den Strahlenkegel einer Bogenlampe oder der Sonne vermittels einer Linse auffallen. Wir geben hier eine Liste der fluorescirenden Substanzen mit Angabe der Farbe des ausgesendeten Lichtes.

Reten	schwach dunkelblau
Phenanthren	prächtig blauviolett
Anthracen	intensiv blau
Anthrachinon	blau
Chrysen	sehr schwach blau
Indigo	schwach blau violett
Naphtalin	sehr schwach violett
Naphtazarin	prachtvoll rothbraun.

Keine Fluorescenz zeigten die Dämpfe von Azobenzol, Chinin, Diphenylamin, Naphtochinon.

Alle genannten Körper besitzen, soweit sich das mit den benutzten Glasgefässen feststellen liess, nur im Ultraviolett gelegene Absorptionsspectra. Wiedemann und Schmidt schliessen daraus, dass für diese Dämpfe das Stokes'sche Gesetz gelte. Sollte sich dies bestätigen, so würde zwischen der Fluorescenz von Jod- und Natriumdampf und der Fluorescenz der obigen Substanzen ein tiefgreifender Unterschied bestehen, da bei Jod und Natrium das Fluorescenzspectrum dem Absorptionsspectrum entspricht. Eine bestimmte Entscheidung lässt sich hier zur Zeit nicht geben, da bisher zu wenig über die Structur der Absorptionsspectra der Dämpfe organischer Körper bekannt ist.

In neuester Zeit hat Elston[1]) die Fluorescenz des Anthracendampfes und des Phenanthrendampfes untersucht und dabei in der That gefunden, dass diese Dämpfe sich anders als *I* und *Na* und mehr wie Flüssigkeiten verhalten. Elston verdampft gereinigtes Anthracen in Glaskugeln, belichtet mit verschiedenen Lichtquellen und photographirt die auftretenden Fluorescenzspectra sowie die Absorptionsspectra. Beim Anthracen hat das Fluorescenzlicht eine intensiv blaue Farbe. Es erstreckt sich über den Bereich λ 4700 bis λ 3650, ist continuirlich und besitzt drei Maxima bei λ 3900, λ 4150 und λ 4320. Es liessen sich keine Andeutungen einer Zusammensetzung aus Linien wahrnehmen, vielmehr gleicht das Spectrum demjenigen von fluorescirenden Flüssigkeiten und Lösungen. Unterhalb λ 3250 konnte das Spectrum nicht untersucht werden, da Glasgefässe für den Dampf benutzt wurden. Die Absorption des Dampfes ist continuirlich und erstreckt sich von λ 4250 bis abwärts zur Beobachtungsgrenze. Mit Hülfe absorbirender Schirme und der Verwendung

---

1) T. S. Elston, The fluorescence of anthracene vapor, Johns Hopkins University circular 1906, p. 254--256. — The fluorescent and absorption spectra of anthracene and phenantrene vapors. Astrophys. J. **25**. p. 155—169, 1907. Hierzu: R. W. Wood, Physical optics, New York 1905, p. 443. — R. W. Wood, The fluorescence, magnetic rotation and temperature emission spectrum of iodine vapour. Phil Mag. (6) **12**. p. 329—336 (1906).

verschiedener Lichtquellen wurde festgestellt, dass alle Strahlen des Absorptionsbereiches fähig sind, Fluorescenz zu erregen. Die Intensitätskurve des Fluorescenzspectrums ändert dabei nicht ihre Gestalt, sondern nur ihre absolute Höhe. Bei Veränderung der erregenden Wellenlänge zeigt sich, dass die Stokes'sche Regel nicht streng befolgt wird, sondern nur angenähert in dem Sinne, dass das Fluorescenzspectrum als Ganzes höher liegt als der Absorptionsbereich, jedoch sich in diesen noch hinein erstreckt. Aehnlich wie bei den bereits beschriebenen Gasen zeigt sich ferner, dass die Beimischung gewisser fremder Gase das Fluorescenzvermögen zerstört und zwar auch in Fällen, wo anscheinend keine derartige Reaction stattfindet, wie z. B. bei Sauerstoffbeimischung. Der Verf. erklärt dies als einen der Wirkung der Lösungsmittel bei festen Körpern analogen Effect. Es wirken nicht auf das Fluorescenzvermögen: N, H, Leuchtgas, CO, CO_2, Hg-Dampf. Zerstört wird das Fluorescenzvermögen durch Cy, Cl, SO_2, O; geschwächt durch Luft. Unterhalb 1 Atm. ist die Intensität des Fluorescenzspectrums unabhängig vom Drucke, oberhalb wird sie durch steigenden Druck geschwächt. Eine Steigerung der Dampfdichte wirkt wie eine Steigerung der Concentration bei den Lösungen.

Das Fluorescenzspectrum von Phenanthren ist demjenigen von Anthracen sehr ähnlich. Es besitzt die gleichen Banden wie dieses, jedoch ausserdem noch ein weiteres Band bei λ 3600. Das Absorptionsspectrum beider Dämpfe soll das gleiche sein. Da die beiden Substanzen isomer sind, wie die beiden folgenden Formeln zeigen

```
     CH                CH—C6H4
   /  |  \             ‖     |
C6H4  |  C6H4          CH—C6H4
   \  |  /
     CH
 Anthracen             Phenanthren
```

so überrascht die Aehnlichkeit der Spectra nicht.

Sollte sich der continuirliche Character der beiden Emissionsspectra auch bei Anwendung stärkerer auflösender Kraft bestätigen, so würde man beide kaum in die Gruppe der fluorescirenden Gase und Dämpfe I, Hg, Na, K einreihen können. Es dürfte sich vielleicht empfehlen, bei einer Entscheidung über den Character der fraglichen Fluorescenzspectra auch ihre Emissionsspectra in Vacuumröhren zum Vergleich heranzuziehen.

636. Wiedemann und Schmidt haben neben den Fluorescenzspectren der genannten Körper auch die Spectra der Electroluminescenz geprüft, und sie finden, dass Fluorescenzfarbe und Electroluminescenzfarbe einander entsprechen. Die Spectra der letzteren sollen indes keine scharf begrenzten Banden oder Linien besitzen. Zugleich wird die Vermuthung ausgesprochen, dass auch den Verbindungsspectren von HgI_2, $HgCl_2$ und $HgBr_2$ Fluorescenzspectra entsprechen.

An dieser Stelle dürften auch wohl die Beobachtungen einzureihen sein

die von Ramsay und Young[1]), sowie E. Wiedemann[2]) über die Fluorescenz von Lösungen organischer Farbstoffe oberhalb der kritischen Temperatur gemacht worden sind. Sowohl Eosin wie Magdalaroth fluorescirten oberhalb der kritischen Temperatur deutlich in alcoholischer Lösung, während Safranin sich zersetzte. Nach den Erfahrungen Woods[3]) über das Absorptionsspectrum von Jodlösungen oberhalb der kritischen Temperatur wäre es nicht ausgeschlossen, dass es sich bei der beobachteten Fluorescenz um ein Gemisch der Fluorescenzspectra des Gases und der Lösung handelt. In diesem Zusammenhange wäre es interessant zu versuchen, ob Jodlösungen oberhalb der kritischen Temperatur fluoresciren.

Es scheint nicht, dass seit der Arbeit von Wiedemann und Schmidt ausser Anthracen und Phenanthren andere organische Dämpfe auf Fluorescenz untersucht worden sind. Bei der Bedeutung, die gerade die Fluorescenz der Gase für das Verständnis des Mechanismus der Emission gewinnt, dürfte es daher lohnend sein, in systematischer Weise nach fluorescirenden organischen Dämpfen zu suchen, wobei Fluorescenz, Absorption, Electroluminescenz, Dispersion und magnetische Drehung möglichst gleichzeitig geprüft und verglichen werden müssten. Bisher liegen für organische Dämpfe nur die allerersten Anfänge zu solchen Arbeiten vor.

637. Ein weiteres fluorescirendes Gas ist der Dampf des Quecksilbers, wie Hartley[4]) gefunden hat. Das Fluorescenzlicht hat grüne Farbe. Es tritt aber nur unter besonderen Umständen auf. Hartley benutzte ein Gefäss aus Quarzglas, in welchem das Quecksilber siedete, bei 763 mm Atmosphärendruck und 84 mm Ueberdruck des Quecksilbers in einem angesetzten gekühlten Condensationsrohre. Die Temperatur betrug während des Siedens etwa 360°. So lange das Metall heftig siedete, erregte das Licht eines Funkens zwischen *Pb—Cd* und *Cd—Sn*-Electroden grüne Fluorescenz derart, dass man die Circulation des Dampfes an seiner Fluorescenz erkennen konnte. Sobald jedoch das ganze flüssige Metall verdampft war, und daher die Temperatur eine wenig stieg, hörte die Fluorescenz gänzlich auf. Sie begann von neuem, wenn frisches Quecksilber zugefüllt wurde. Dass keine Oxydation ins Spiel kam, geht daraus hervor, dass die Fluorescenz am hellsten war, wenn der Quecksilberdampf bereits die Luft vollständig verdrängt hatte. Wie Hartley gleichzeitig festgestellt, absorbirt der Quecksilberdampf[5]) unter den angegebenen Umständen und bei einer Schichtdicke von 37 mm nur innerhalb

---

1) W. Ramsay und S. Young, On the nature of liquids. Chem. News **54**. p. 203—205 (1886).

2) E. Wiedemann, Optische Notizen: 1. Ueber die Farbe des Jodes, 2. Fluorescirende Dämpfe. Wiedem. Ann. **41**. p. 299—302 (1890).

3) R. W. Wood, Phil. Mag. (5) **41**. p. 423—431 (1896). Vergl. Bd. III. p. 331.

4) W. N. Hartley, The absorption spectrum and fluorescence of mercury vapour. Proc. Roy. Soc. **76**. p. 428—430 (1905).

5) Man vergl. Bd. III. § 225.

eines scharfen Absorptionsstreifens bei 2471.67 bis 2528.8. Wir werden weiter unter sehen, inwieweit dies zutrifft; ob vielleicht das grüne Fluorescenzlicht des Quecksilberdampfes das gleiche Spectrum besitzt wie das aus Vacuumröhren und aus der Quecksilberbogenlampe bekannte Bandenspectrum des Quecksilbers, ist noch unentschieden. In allerneuester Zeit hat R. W. Wood die Fluorescenz des Quecksilberdampfes weiter untersucht[1]) und dabei gefunden, dass der *Hg*-Dampf zwei scharfe Absorptionslinien bei λ 2535.3 und λ 2541.7 besitzt, die die Energie für das Fluorescenzlicht liefern. Man beobachtet dieses letztere nach Wood am besten, wenn man Quecksilber in einem offenen Quarzglasgefäss bei Atmosphärendruck siedet und das Licht eines Zinkfunkens auf der Oberfläche mittelst einer Linse concentrirt. Bei Benutzung eines Vacuums muss die Quarzkugel von der Pumpe abgeschmolzen und in einem auf Rothglut erhitzten Ofen erwärmt werden. Die Dampfdichte ist sonst nicht gross genug. Bei Anwendung geringer Dispersion scheint das Fluorescenzspectrum continuirlich vom Gelb bis zum Ultraviolett, mit maximaler Intensität im Grün und einem Minimum im Beginn des Ultraviolett Dies Band wird fast durch alle ultravioletten Funkenlinien in mehr oder weniger starkem Maasse angeregt. Auch die Linie 2535 erscheint im Fluorescenzspectrum und zwar sehr stark bei Erregung durch Licht des Aluminiumfunkens, schwächer mit Cadmiumfunken jedoch gar nicht mit Zinkfunken. Im ersten Falle ist das äusserste Aluminiumpaar bei 1861 wirksam, alle anderen Aluminiumlinien erregen keine Fluorescenz. Bei der Erregung durch *Cd* ist es merkwürdig, dass die *Cd*-Linien von der erregten Linie 2535 alle weiter ab liegen, als die Zinklinien, die unwirksam sind, obwohl sie in den Bereich des Absorptionsstreifens fallen.

Ob die Linie 2540 des *Hg*-Funkens die Linie 2540 im Fluorescenzspectrums zu erregen vermag, hat Wood noch nicht feststellen können, da die Absorption im Quecksilberdampfe selbst und die Anwesenheit von zerstreutem Lichte die Entscheidung erschwert.

Weiter findet Wood, dass die Fluorescenz und die Absorption des Quecksilberdampfes in der gleichen Weise von anwesenden fremden Gasen beeinflusst werden, wie wir dies bereits beim Jod und Anthracen gesehen haben und weiter noch beim Natrium finden werden. Erhitzt man *Hg* in einer evacuirten Quarzkugel, so besteht das Absorptionsspectrum, solange der Dampfdruck klein ist, wie bereits erwähnt, aus zwei scharfen Absorptionsstreifen von denen der stärkere bei 2535 liegt. Erhöht man nun den Druck (bis 7 Atm.), so verbreitet sich die Linie 2535 unsymmetrisch nach der weniger brechbaren Seite und zwar ausserordentlich stark, während die nach dem Ultraviolett gelegene Kante ihren Platz behält. Die Skizze in Fig. 100 gibt

1) Nach frndl. brieflicher Mittheilung. — R. W. Wood, Modification in the appearance and position of an absorption band resulting from the presence of a foreign gas. Astrophys. J. **26**. p. 41—45 (1907). (Anm. während der Correctur).

ein Bild von dem Aussehen des Absorptionsstreifens, wenn man eine grosse Anzahl von Absorptionsspectren untereinander photographirt, bei Drucken 0 (oben) bis 7 Atm. (unten). Bei allen diesen Drucken fluorescirt der Quecksilberdampf stark. Befindet sich das Quecksilber dagegen in einer mit Luft oder Wasserstoff gefüllten Kugel, so tritt bei keinem Drucke Fluorescenz auf. Zugleich zeigt die Absorption ein charakteristisches Verhalten. Zunächst verbreitert sich nämlich die Linie 2535 symmetrisch, von einem gewissen Drucke

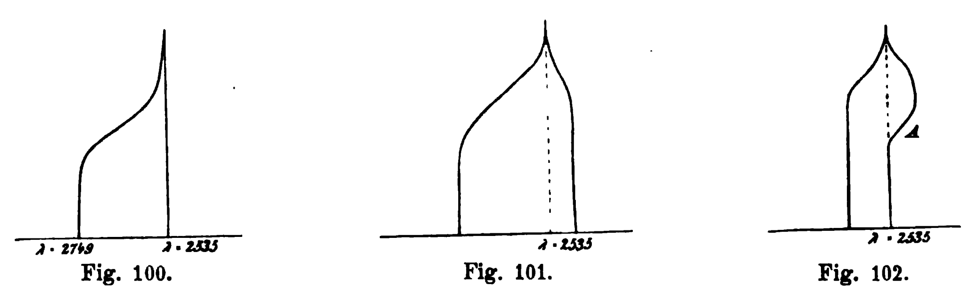


Fig. 100. Fig. 101. Fig. 102.

ab jedoch wieder einseitig, so wie es die Skizze in Fig. 101 andeutet. Erhitzt man endlich Quecksilber in einer mit einer dünnen offenen Ansatzröhre versehenen Kugel, so verbreitert sich zunächst der Absorptionsstreifen symmetrisch, so lange noch Luft in der Kugel gegenwärtig ist. Sowie aber der letzte Rest der Luft durch den Quecksilberdampf ausgetrieben wird, rückt der Absorptionsstreifen scheinbar ein Stück nach dem rothen Ende des Spectrum hin. In Wahrheit verschwindet die Verbreiterung auf der violetten Seite, wie im Vacuum, während diejenige auf der rothen Seite constant bleibt, da man den Druck des Quecksilberdampfes nicht über eine Atm. steigern kann. Die Skizze Fig. 102, erläutert den Vorgang; bei *A* ist der Punkt, wo die Luft ausgetrieben wird. Die gleiche Stelle gibt auch den Zeitpunkt an, in welchem die Fluorescenz einsetzt, die fehlt, solange noch Luft in der Kugel ist. In allerneuester Zeit hat Wood weiter festgestellt, dass auch eine *He*-Atmosphäre die Quecksilberabsorption in der gleichen Weise beeinflusst wie die Luft. Versuche mit Argon sollen auch angestellt werden. Es scheint also, dass alle molecularen Zusammenstösse, ausgenommen diejenigen zwischen Quecksilbermolecülen selbst, den Absorptionsstreifen nach der ultravioletten Seite hin verbreitern.

638. Vor kurzem hat Wood [1]) ferner noch die Fluorescenz des Thalliumdampfes entdeckt, der bei Anregung mit ultraviolettem Lichte die grüne Linie sehr stark ausstrahlt. Die Untersuchung ist noch im Gange.

639. Im Jahre 1896 machten E. Wiedemann und Schmidt [2]) die bedeutsame Beobachtung, dass Natriumdampf sowohl wie Kaliumdampf fluores-

1) Nach brieflicher Mittheilung.

2) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Fluorescenz des Natrium- und Kaliumdampfes und die Bedeutung dieser Thatsache für die Astrophysik. Wiedem. Ann. 57. p. 447—454 (1896).

ciren, wenn man sie im Vacuum erzeugt. Die benutzte Anordnung glich dabei der schon bei der Untersuchung der fluorescirenden organischen Dämpfe angewendeten. Die Metalle wurden in Glaskugeln gebracht, und die Kugeln evacuirt; dann wurde von der Seite mittels einer Linse der Lichtkegel der Sonne oder einer Bogenlampe auf den Dampf des Metalls geleitet und senkrecht dazu mittelst eines Spectroscopes beobachtet. Es zeigte sich, dass die Fluorescenzspectra den Absorptionsspectren entsprechen und beim *Na* aus Banden im Roth und Grün sowie aus den *D*-Linien bestehen. Ferner wurden die Electroluminescenzspectra von Kalium- und Natriumdampf verglichen, und es fand sich, dass diese Spectra den Fluorescenzbanden entsprechen. Lithium konnte nicht zu Fluorescenz erregt werden.

Mit einem grösseren Spectralapparat[1]) konnten E. Wiedemann und Schmidt weiter das im Grün und Blau gelegene Fluorescenzspectrum des Natriumdampfes in Banden auflösen und die Analogie der Absorption und Fluorescenz ausser Zweifel stellen.

640. An die Arbeiten von E. Wiedemann und Schmidt knüpften nun eine Reihe von Experimentaluntersuchungen von Wood[2]) an, die augenblicklich noch in vollem Gange sind, aber bereits jetzt eine Menge der merkwürdigsten Thatsachen ans Licht gefördert haben[3]). Es gewährt einen hohen Genuss, zu verfolgen, wie sich unter den Händen des Experimentators die Hülfsmittel und Methoden immer mehr verfeinern, so dass schliesslich die Fluorescenzerscheinung bis in die feinsten Details analysirt werden kann.

---

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber das Fluorescenzspectrum des Natriums Wiedem. Ann. **42**. p. 447—453 (1896). — Verh. physic. Ges. **36**. p. 37—40 (1897).

2) R. W. Wood, The anomalous dispersion of sodium vapor. Proc. Roy. Soc. **69**. p. 157—171 (1901). — Phil. Mag. (6) **3**. p. 128—132 (1902). — Physic. Zs. **3**. p. 230—233 (1902). — On the electrical resonance of metal particles for light waves. Phil. Mag. (6) **4**. p. 425—429 (1902). (6) **6**. p. 259—266 (1903). — Physic. Zs. **4**. p. 338—339 (1902). — R. W. Wood and J. H. Moore, The fluorescence and absorption spectra of sodium vapor. Phil. Mag. (6) **6**. p. 362—374 (1903). — Astrophys. J. **18**. p. 94—111 (1903). — Physic. Zs. **4**. p. 701—706 (1903). — R. W. Wood, A quantitative determination of the anomalous dispersion of sodium vapor in the visible and ultra-violet regions. Phil. Mag. (6) **8**. p. 293—324 (1904). — Proc. Amer. Acad. **40**. p. 365—396 (1904). — Physic. Zs. **5**. p. 605, 751—763 (1905). — Physical Optics, New York, 1905, Chap. 18. p. 443—451. — Anomolous dispersion of the magnetic rotation of the plan of polarisation Phil. Mag. (6) **9**. 725—727 (1905). — Physic. Zs. **6**. p. 416—417 (1905). — The magneto-optics of sodium vapor and the rotatory dispersion formula. Phil. Mag. (6) **10**. p. 408—427 (1905). — The fluorescence of sodium vapor and the resonance radiation of electrons. Phil. Mag. (6) **10**. p. 513—525 (1905). — Physic. Zs. **6**. p. 903—910 (1905). — Die Fluorescenz des Natriumdampfes bei Erregung mit monochromatischem Lichte. Physic. Zs. **7**. p. 105—106 (1906). — The resonance radiation or fluorescence of sodium vapor. Johns Hopkins university circular (1906) p. 220—221. — The magnetic rotation spectra of vapors. Johns Hopkins University circular (1905). p. 222—223. — Fluorescence and magnetic rotation spectra of sodium vapor, and their analysis. Proc. Amer. Acad. **42**. p. 235—260 (1906). — Phil. Mag. (6) **12**. p. 499—529 (1906). — Physic. Zs. **7**. p. 873 bis 892 (1906).

3) Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Wood für die Liebenswürdigkeit danken, mit der er mich durch briefliche Mittheilungen und Ueberlassung von Correcturbogen über den Stand seiner Arbeiten informirt hat.

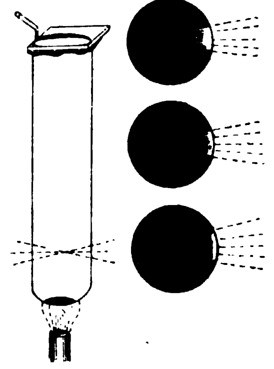
Wood ist zuerst auf die Fluorescenz des Natriumdampfes aufmerksam geworden bei Gelegenheit der Untersuchung der anomalen Dispersion, die in der Nähe der Absorptionslinien des Linienspectrums stattfindet[1]). Im Zusammenhang mit einer Reihe von Arbeiten über die Dispersion, die anomale Rotationsdispersion und die Absorption des Natriumdampfes untersucht dann Wood die Fluorescenz immer eingehender.

Wir wollen zunächst die technischen Hülfsmittel besprechen, deren man sich zur Herstellung einer zu Fluorescenzbeobachtungen geeigneten Dampfmasse bedienen kann; sie sind nach den Anforderungen an die Dauer und die Brillanz des Versuches verschieden. Indem wir sie in der Reihenfolge anführen, wie sie von Wood benutzt wurden, ordnen wir sie zugleich nach ihren Leistungen.

Am einfachsten ist es, ein Stück Natrium in eine Glaskugel zu bringen, diese an der Luftpumpe zu evacuiren, vermittelst einer Linse den Lichtkegel so auf die Kugel zu concentriren, dass die Spitze dicht über dem geschmolzenen Natrium liegt, und nun zu erhitzen. Wenn man senkrecht zum Lichtkegel beobachtet, so sieht man dann das grünlich aussehende Fluorescenzlicht[2]).

Das Verfahren hat jedoch viele Mängel. Denn nach kurzer Zeit schlägt sich Natriumdampf auf den Wänden nieder, und diese werden vom Metall angegriffen und schwärzlich gefärbt. Ausserdem ist der Dampf einerseits nicht dicht genug, um die Fluorescenz mit voller Stärke zu zeigen, andererseits aber in den äusseren Schichten wieder zu dicht, so dass er einen grossen Theil des Fluorescenzlichtes wieder absorbirt.

Besser ist in dieser Hinsicht die folgende Anordnung (Fig. 103)[3]). Man bringt ein kleines Stück reines Natrium in ein weites Reagensrohr, das oben luftdicht mit einer Glasplatte verkittet ist (Siegellack) und ein Ansatzröhrchen trägt, durch das es leergepumpt werden kann. Die Anwendung ist aus der Figur ohne weiteres verständlich. Man beobachtet von oben durch die Glasplatte und sieht dann, je nach der Dampfdichte, das Fluorescenzlicht als Stück eines leuchtenden Kegels, so wie es rechts auf der Figur für von oben nach unten zunehmende Dichte dargestellt ist.


Fig. 103.

Alle diese Glasapparate haben aber den Nachtheil, dass sie nur kurze Zeit, etwa eine halbe Minute brauchbar sind, und zerspringen, wenn man ein zweites Mal erhitzt.

---

1) R. W. Wood, The anomalous dispersion of sodium vapor. Proc. Roy. Soc. **69.** p. 167 (1901).

2) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber das Fluorescenzspectrum des Natrims. Wiedem. Ann. **42**. p. 448—453 (1896).

3) R. W. Wood. On the fluorescence of sodium vapour and the resonance radiation of electrons. Phil. Mag. (6) **10.** p. 52 (1905). — L. Puccianti, Sulla fluorescenza del vapore di sodio. N. Cim. (5) **8.** 1—11 (1904).

Wood ging daher bald dazu über, Metallröhren zu verwenden. Am geeignetsten dazu sind nathlose Stahlröhren, doch kommt man zur Noth auch mit Messingröhren aus.

Bei seinen ersten Versuchen leitete Wood Wasserstoff durch die das Natrium enthaltenden Apparate, der electrisch hergestellt, getrocknet und dann über glühendes Kupfer geleitet wurde, um Reste von Sauerstoff zu entfernen. Es geschah dies, um die Bildung von Natriumoxyd möglichst zu vermeiden, das durch seine weisse Farbe äusserst störend wirkt, indem es falsches Licht reflectirt. Die eigenthümliche Zähigkeit des Natriumdampfes, der sowohl im Wasserstoff wie im Vacuum eine an dem flüssigen Metall klebende Wolke bildet, kommt dabei sehr zur Hülfe, indem die Destillation nach den entfernten Verschlussplatten der Röhren nur ganz langsam vor sich geht. Wie sich später gezeigt hat, beeinflusst jedoch die Wasserstoffatmosphäre wesentlich das Verhalten des Natriumdampfes, so dass es nöthig ist, im Vacuum zu arbeiten, wenn man die Fluorescenz vollständig beobachten will. Man benutzt dazu eine Quecksilber- oder auch eine Oelpumpe, die man durch Siegellackkittungen mit den Natriumdampfapparat verbindet. Hält die Pumpe nicht völlig dicht, so empfiehlt es sich, einen Absperrhahn zwischenzuschalten. Anfangs sieht man beim Erhitzen noch Theilchen von Natriumoxyd, die aber nach einigen Minuten verschwinden.

Die erste, von Wood benutzte Form der Fluorescenzröhre ist in Fig. 104 angedeutet. An den Enden eines mit einem Querstück versehenen Eisenrohrs befinden sich Glasplatten, deren Kittstellen durch Kühlgefässe mit fliessendem Wasser kalt gehalten werden. Das Natrium wird vor dem Aufkitten der zweiten grossen Verschlussplatte an die Kreuzungsstelle der beiden Rohre gebracht und mit einem Gebläse erhitzt.

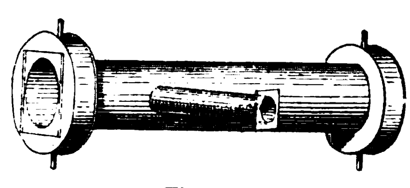


Fig. 104.

Für Demonstrationszwecke genügt ein einfaches Stahlrohr oder, wenn dies nicht zur Verfügung steht, ein Messingrohr von 5 bis 7 cm Durchmesser und etwa 60 cm Länge. An einem Ende wird ein kleines Stück Messingrohr zum Auspumpen mit Silber angelöthet. Die Enden der Röhre werden geglättet und geschmolzener Siegellack an den Rand gebracht, so dass er einen Wulst von etwa 2 mm Dicke bildet. Man richtet dann die Röhre auf, erwärmt eine Glasplatte, fährt mit der Flamme über den Siegellackwulst bis er schmilzt, und legt die Glasplatte auf, die in optischem Contact mit den Siegellack stehen muss. Mit einer kleinen Flamme geht man dann noch über die Kittstelle, bis der Siegellack frei über das Glas fliesst. Man schmilzt dann ein Stück Natrium in einem Schmelztiegel und giesst das Metall auf eine Glasplatte. Ein Stück des so erhaltenen reinen Natriums bringt man in die Röhre. Dann wird die zweite Platte in der gleichen Weise wie die erste aufgekittet und die Röhre in der oben angegebenen Weise evacuirt. Ist dies einmal

geschehen, so kann die Röhre abgeschmolzen und zu späterem beliebigen Gebrauch bei Seite gesetzt werden.

Um die Fluorescenz zu demonstriren, bringt man das Natrium in die Mitte der Röhre, richtet in ein wenig geneigter Richtung durch eine der Verschlussplatten den Lichtkegel einer Bogenlampe oder der Sonne auf einen Punkt direkt über dem Natrium und erhitzt. Wenn man dann von der anderen Seite hineinsieht, so bemerkt man einen leuchtend grünen Fluorescenzfleck.

Eine vollkommenere Anordnung ist die folgende (Fig. 105): in ein 60 cm langes und 7.5 cm weites nahtloses Rohr aus Stahl (Shelby) ist senkrecht zur Axe in der Mitte ein 25 cm langes und 18 mm weites Stahlrohr mit Silber eingelöthet. Unmittelbar darunter und senkrecht zu beiden Rohren ist ein kleiner Eisentiegel in der gleichen Weise eingelöthet, der durch Ausbohren eines 18 mm Eisencylinders hergestellt ist und soweit in das Innere der weiten Röhre hineinragt, dass der obere Rand des Tiegels gerade durch die enge Röhre gesehen werden kann. Ausserdem ist noch ein dünnes Messingrohr eingelötet. Man füllt in der gleichen Weise, wie es oben beschrieben wurde, Stücke reinen Natriums in den Tiegel, kittet die Platten auf, evacuirt und beobachtet durch das seitliche Ansatzrohr. Röhren dieser Art gestatten etwa zweistündiges Experimentiren, bevor sie neu gefüllt werden müssen. Sie haben aber noch den Nachtheil, dass ausser dem Fluorescenzlicht leicht fremdes Licht von der fluorescenzerregendeu Lichtquelle ins Auge gelangt.

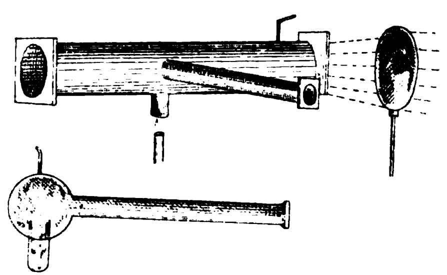


Fig. 105.

Dieser Nachtheil ist vermieden bei der letzten Form der Röhre, die in Fig. 106 angedeutet ist. In ein Stahlrohr von der Länge 60 cm und dem

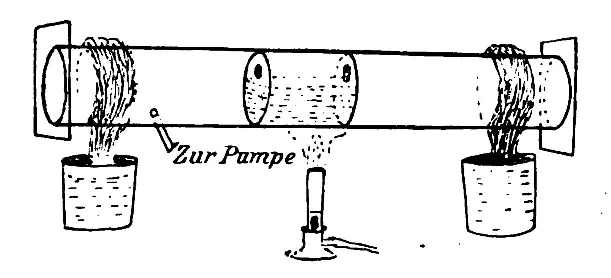


Fig. 106.

Durchmesser 7.5 cm ist eine Retorte eingeschoben, die aus einem Stahlrohr hergestellt ist, das gerade in die weitere Röhre passt und auf beiden Seiten durch Stahlbleche geschlossen ist, die oben ovale Oeffnungen tragen, durch die man hineinsehen kann. Man füllt die Retorte zur Hälfte, indem man durch

eines der Fenster geschmolzenes Natrium eingiesst, kittet die Glasplatten auf, wie früher, und evacuirt bis auf etwa 1 mm. Um die Enden der Röhre legt man Streifen von Docht, die in Wasser tauchen. Die Erwärmung geschieht electrisch. Dazu ist ein Streifen Asbestpappe um die Röhre gelegt und mit Heizdraht umwickelt. Es muss noch bemerkt werden, dass die eine der beiden Glasplatten gegen die Rohraxe geneigt ist, um falsche Reflexe zu vermeiden, die sonst auftreten, da man von derselben Seite her beobachtet, von welcher auch das erregende Licht einfällt.

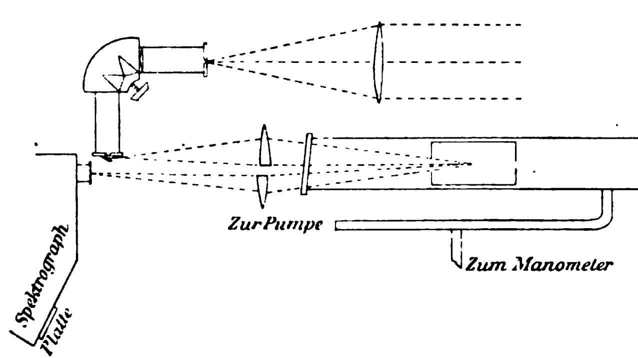


Fig. 107.

Eine Röhre der beschriebenen Art hat einmal den Vortheil, mehrere hundert Arbeitsstunden ohne Neufüllung brauchbar zu sein, da die Eisenbleche die Diffusion des Metalldampfes hindern und ein grosser Metallvorrath auf einmal in die Röhre gebracht werden kann. Ausserdem kann man das Fluorescenzlicht auf ganz schwarzem Hintergrund und frei von fremden Beimengungen erhalten. Das Princip der dabei zu benutzenden Anordnung ist in den Figuren 107 und 108 angedeutet. In der ersten Figur kommt das Licht von dem zweiten Spalt eines „Illuminators", d. h. eines Spectralapparates, der zur Herstellung von monochromatischem Licht dient. Es wird von einem Spiegel reflectirt und durch eine Halblinse zu einem Lichtkegel vereinigt, der die vordere Oeffnung des Natriumbehälters gerade füllt, und dessen Licht weiterhin auf nur eine Seite des zweiten Diaphragmas fällt. Eine zweite Halblinse bildet den Fluorescenzfleck auf dem Spalte des Spectralapparates ab. Bedeckt man dann die zweite Glasplatte der Röhre mit einem schwarzen Tuche, so sieht man die Fluorescenz auf vollkommen dunklem Hintergrunde, wenn nach etwa einer halben Stunde die letzten Spuren der suspendirten Natriumoxydtheilchen verschwunden sind. Eine besondere Probe dafür, ob dies erreicht ist, werden wir noch kennen lernen.

Nach dem Gesagten ist die zweite Figur (108) ohne weiteres verständlich. Es mag an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass sich zum Verschlusse von Röhren, die mit Alcali-Metalldämpfen gefüllt sind, ganz besondere Platten aus geschmolzenem Magnesiumoxyd eignen, die von den Dämpfen nicht angegriffen werden, und noch den weiteren Vortheil besitzen, direkt mit Glas verschmolzen werden zu können, wie Platin[1]).

641. Von besonderer Wichtigkeit bei der Untersuchung der Fluorescenz der Dämpfe ist weiter die benutzte Lichtquelle. Will man weisses

1) Nach brieflicher Mittheilung Woods.

Licht zur Erregung verwenden, so benutzt man am besten Sonnenlicht oder das Licht des positiven Kraters einer Bogenlampe. Handelt es sich darum, breitere Streifen des continuirlichen Spectrums anzuwenden, so genügen passend gewählte Absorptionsschirme. Reinere Spectralfarben erhält man mit Spectralapparaten. Diese leiden jedoch an zwei Mängeln. Wenn man nämlich den Spalt auch noch so eng macht, so bedeckt er doch, wenn die Auflösung des benutzten Apparates nicht sehr gross ist, immer noch mehrere λ. Dieser Bezirk ist aber breiter als der Abstand der meisten Absorptionslinien des Natriumdampfes, so dass es nicht möglich ist, die Fluorescenz durch Absorption in einer einzigen Linie anzuregen. Ausserdem aber wird das continuirliche Licht bei genügender Zerlegung derartig schwach, dass die Fluorescenz nur bei völlig ausgeruhtem Auge zu sehen ist.

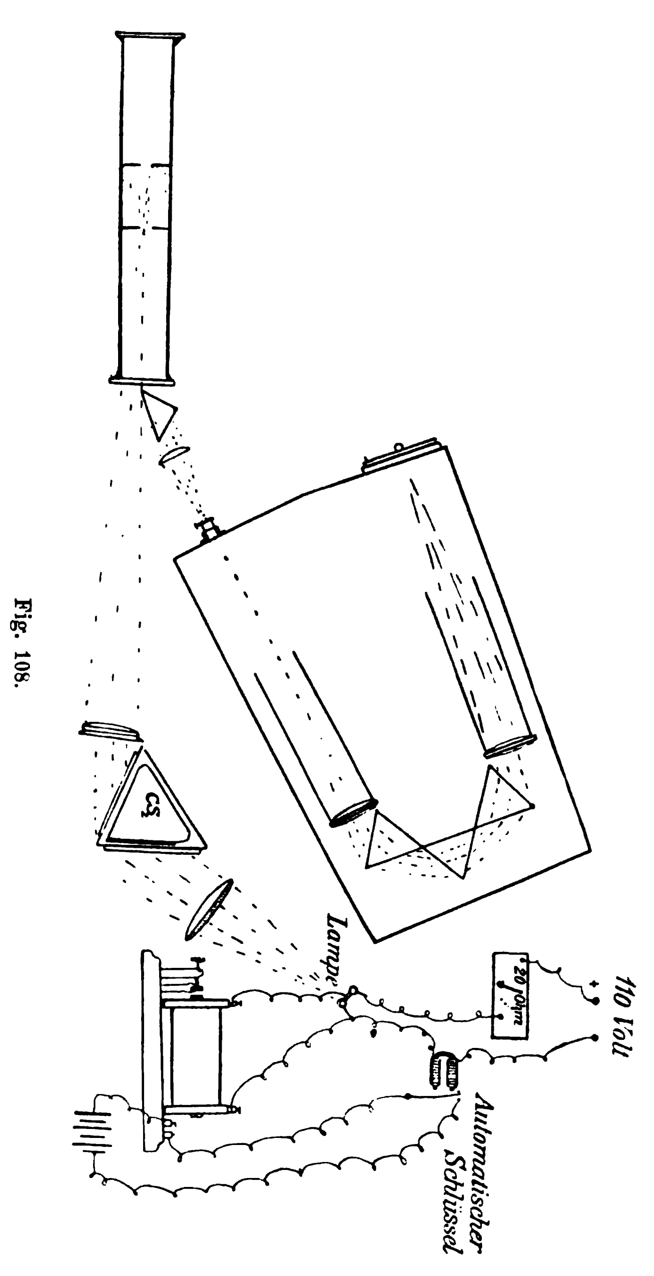


Fig. 108.

Man ist also gezwungen, Lichtquellen mit discontinuirlichen Spectren anzuwenden. Als solche kommen in Betracht Flammen, Funken, Bogen, Vacuumröhren und Vacuumbogen. Welche von diesen man benutzen muss, hängt von dem fluorescirenden Gase ab, da es darauf ankommt, dass das betreffende Spectrum Linien besitzt, die hinreichend genau mit Absorptionslinien des untersuchten Gases zusammenfallen. Von wenigen Ausnahmefällen abgesehen, wird man weiter das Licht spectral zerlegen müssen, ehe es in

den Fluorescenzapparat eintritt. Da man die Helligkeit einer fluorescirenden Schicht steigern kann, indem man sie „end on" betrachtet, ist es weiter nothwendig, eine möglichst grosse Fläche zu belichten. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde, keinen Spalt zu benutzen, sondern Lichtquellen mit möglichst wenigen Linien anzuwenden und direct mit den monochromatischen Bildern der Lichtquelle zu belichten. Wood[1]) benutzt z. B. zu diesem Zwecke ein grosses Schwefelkohlenstoffprisma von 12 cm Oeffnung mit zwei achromatischen Linsen von 12 cm Oeffnung und 2 m Brennweite, von denen das eine als Collimator, das andere als Fernrohr dient. Andere Anordnungen wie Absorptionsschirme, Einschaltung von Krystallen von Kaliumchlorat[2]) oder Einschaltung einer Quarzplatte senkrecht zur Achse zwischen Nichols erwiesen sich als weniger wirksam.

Von den genannten Lichtquellen sind die Flammen zwar unter besonderen Umständen[3]) brauchbar, im allgemeinen jedoch zu lichtschwach. Das Gleiche gilt von dem Lichte der Funken. Dagegen konnte Wood für den Natriumdampf verwenden: Vacuumröhren mit Helium und mit Wasserstoff, Bogen zwischen Electroden aus Blei, Silber, Kupfer und Wismuth, ferner Bogen mit Natrium, Lithium und Baryum, endlich Quarzbogenlampen mit Cadmium, Zink oder Thallium (von Heräus). Die zuletzt genannten Lampen geben eine sehr intensive und zweckmässige Lichtquelle, halten jedoch nur etwa dreissig Stunden, da dann ihre Oberfläche körnig wird und sich mit einem undurchsichtigen Beschlag überzieht. Ausserdem erlöschen sie leicht, was bei lange dauernden Expositionen lästig ist. Es empfiehlt sich darum eine automatische Zündung, deren Schaltung etwa nach der Skizze in Fig. 108 angeordnet werden kann.

642. Wir wollen nun zunächst annehmen, es werde weisses Licht zur Erregung der Fluorescenz benutzt. Alsdann besteht das Spectrum des Fluorescenzlichtes („complexes Spectrum"), das im Ganzen eine grüne Farbe besitzt, aus drei Theilen, nämlich 1) den beiden *D*-Linien[4]), 2) einem im Roth gelegenen und von dunklen Zwischenräumen durchzogenen Bandenspectrum, das nur bei grösserer Dampfdichte deutlich wird, 3) einem im Gelb, Grün und Blau gelegenen Bandenspectrum, das aus unregelmässig angeordneten Banden und Linien besteht. Dieser dritte Theil erstreckt sich von λ 4600 bis λ 5700. Er lässt sich wieder in drei Theile theilen. Von diesen umfasst der erste den Bezirk 571 bis 500 und besteht aus Linien von nahezu gleichen Zwischenräumen, die in Folge periodischer Schwankungen der Intensität ein System

1) R. W. Wood, Fluorescence and magnetic rotation spectra of sodium vapor, and their analysis. Phil. Mag. (6) **12**. p. 499—529 (1906).

2) Einzelne Krystalle reflectiren nur Licht aus einem ganz schmalen Spectralbereich. Die Erscheinung beruht auf Interferenz, vergl. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **26**. p. 256—265 (1888). — R. W. Wood, Physical optics, New-York 1905, p. 135. — R. W. Wood, Interference colours of chlorate of potash crystals and a new method of isolating heat waves. Phil. Mag. (6) **12**. p. 67—70 (1906).

3) R. W. Wood, The fluorescence of sodium vapor and the resonance radiation of electrons. Phil. Mag. (6) **10**. p. 551 (1905).

4) Man vergl. auch den nächsten §.

von Banden bilden. Der zweite Theil von 500 bis 477 besteht aus einseitig unscharfen unregelmässigen Streifen von variabler Breite. Im dritten Theile — 577 bis 468 — sind die Banden ziemlich regelmässig vertheilt und meist in Paaren angeordnet. Bei einer Spaltweite von etwa 0.2 mm waren die Linien, aus denen die Banden bestehen, ebenso scharf wie die Vergleichslinien des Eisenspectrums. Bei Anregung mit weissem Lichte ist ausserdem jede Linie des Fluorescenzspectrums von zwei seitlichen breiten Linien, „Flügeln" (wings) begleitet, die nach den von der zugehörigen Linie des Spectrums abgekehrten Seiten scharf begrenzt sind. Fig. 109 giebt ein Bild des Aussehens solcher Linien nach einer Zeichnung von Wood. Die dunklen Linien sind die Zwischen-

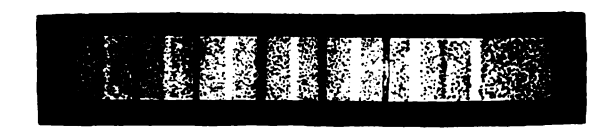


Fig. 109.

räume der „Flügel". Bei Anregung mit monochromatischem Lichte verschwinden diese letzteren häufig, aber nicht immer. Unter Umständen könne sie auch allein, ohne die centrale, helle Linie auftreten.

Die Maxima der Banden, die durch das periodische Wachsen und Abnehmen der Intensität der Linien gebildet werden, liegen ungefähr bei den folgenden Wellenlängen:

5665	5551	5361	5120	4791
5645	5510	5316	5150	
5620	5465	5246	4971	
5585	5415	5185	4882	

Die letzten drei Banden erhält man nur bei dichtem Dampfe und bei Beleuchtung mit dem Lichte der gleichen Wellenlänge deutlich. Ihre Wellenlänge ist daher unsicher.

Die Banden des Fluorescenzspectrums verhalten sich ähnlich wie die des Sauerstoffs, d. h. man erhält angenähert eine Parabel, wenn man die Wellenlängen der Kanten zu Abscissen macht und die Ordinaten von Bande zu Bande um gleiche Stücke anwachsen lässt. Eine Bestätigung hierfür ergiebt sich aus dem Umstand, dass aus der Kurve die Abwesenheit zweier Banden folgen würde, und dass eine von diesen nachträglich an der berechneten Stelle 5676 gefunden wurde.

643. Weiterhin soll nun das Verhalten der verschiedenen Theile des Fluorescenzspectrums gesondert besprochen werden.

Wie schon erwähnt, ist das im Roth gelegene Stück der Banden am schwierigsten zu beobachten. Es ist daher von Puccianti[1]) nicht gesehen

1) L. Puccianti, Sulla Fluorescenza dell vapore di sodio. Nuovo Cim. (5) 8. p. 1—11 (1904).

worden und bisher nicht genauer untersucht. Neuerdings hat Wood es photographirt.[1])

Von Linien des Linienemissionsspectrums treten im Fluorescenzspectrum nur die *D*-Linien auf. Auch sie können leicht übersehen werden, da in weiteren Gefässen mit Ansatzstücken der peripherische Natriumdampf absorbirend wirkt, und in Glasgefässen der Metallniederschlag auf den Wänden, sowie die bald eintretende Färbung des Glases die Beobachtung stören. Aus diesem Grunde haben Wood und Moore bei ihren ersten Untersuchungen kein Fluorescenzlicht in der Nähe der *D*-Linien und auch keine erregende Wirkung derselben Wellenlängen finden können. Dann haben jedoch Puccianti[2]) und später Wood[3]) selbst gezeigt, dass das Fluorescenzspectrum in der That die *D*-Linien umfasst und weiter, dass diese nur von Licht der gleichen Wellenlänge und unabhängig von dem übrigen Fluorescenzspectrum erregt werden. Puccianti arbeitete mit Sonnenlicht. Um zu entscheiden, welche Wellenlänge erregend wirke, wurde in den Weg der Sonnenstrahlen eine Natriumflamme eingeschaltet. Sobald auf diese Weise das auch noch in der dunklen Fraunhofer'schen Linie enthaltene Licht beseitigt wurde, verschwand das gelbe Fluorescenzlicht von der Wellenlänge der *D*-Linien. Wood führt den Beweis, indem er eine stark mit *Na* gefütterte *O*-*H*-Flamme als Lichtquelle verwendet. Das gereinigte *Na*-Metall wird in eine weite Reagensröhre gebracht, die oben mit einer dicken Glasplatte verschlossen ist. Neben derselben ist ein Stück Glasrohr eingeführt, das dazu dient, die Röhre zu evacuiren. Man beobachtet von oben durch die Glasplatte, während das Licht der *O*-*H*-Flamme mittelst einer Linse auf die Röhre concentrirt wird. Alsdann erscheint der Lichtkegel in gelbem Lichte, dessen Intensität mit der Dampfdichte zunimmt, während zugleich das erregende Licht immer weniger in den in der Röhre enthaltenen Dampf eindringt. (Vergl. Fig. 103). Ist die Dampfdichte nicht zu gross, so erkennt man, dass die gelbe Linie, aus der das Spectrum besteht, doppelt ist. Es ergiebt sich also die bemerkenswerthe Thatsache, dass der Natriumdampf im Stande ist, gleichsam durch Resonanz das einfallende Licht wieder auszusenden, wenn dies die Wellenlänge der *D*-Linien besitzt. Da gleichzeitig jede andere Wellenlänge unwirksam bleibt und auch ausser den *D*-Linien keine andere Emission erfolgt, so ist zu schliessen, dass das die *D*-Linien aussendende System von dem die Banden erzeugenden durchaus verschieden sein müsse, wie das ja auch mit den sonstigen Erfahrungen stimmt. Wie auch Wood schon hervorhebt, wäre es interessant, zu wissen, wie die beiden *D*-Linien sich zu einander verhalten, und ob es möglich ist, die eine durch die andere zu erregen oder nicht. Der experimentellen Entscheidung dieser Frage hat bisher die Schwierigkeit im Wege gestanden, die darin liegt, dass man

1) Nach brieflicher Mittheilung.

2) L. Puccianti, Sulla Fluorescenza dell vapore di sodio. Nuovo Cim. (5) **8.** p 1 bis 11 (1904).

3) R. W. Wood, The fluorescence of sodium vapour etc. Phil. Mag. (6) **10.** p. 521 (1905).

das erregende Licht zu sehr schwächen muss, um gesondert mit einer der beiden *D*-Linien belichten zu können.

Eine weitere Frage, die sich hier anschliesst, ist die, ob es möglich ist die Natriumlinien mittelst der Absorption in den Gliedern der Hauptserie von grösserer Ordnungszahl anzuregen, und umgekehrt. Wood hat einen Versuch in dieser Hinsicht gemacht, indem er das Fluorescenzspectrum des *Na*-Dampfes bei Erregung mit dem Lichte der *Na*-Linien und bei Erregung mit ultraviolettem Lichte photographirte resp. ocular prüfte. Es gelang ihm aber weder im zweiten Falle die *D*-Linien, noch im ersten Falle das Paar der Hauptserie bei 3303 zu finden.

In jüngster Zeit hat Fredenhagen[1]) seine Theorie, dass die *D*-Linien sowie andere Flammenlinien ihre Entstehung nicht etwa dem Metall selbst, sondern dem sich bildenden und wieder dissociirenden Natriumoxyd verdankten, auch auf die Fluorescenz des Natriumdampfes ausgedehnt und die Ansicht ausgesprochen, dass auch bei der Fluorescenz die nicht zu vermeidenden Spuren von Sauerstoff die Entstehung des Oxydes und weiterhin der *D*-Linien verursachten. Er deutet dann die oben gegebene Beobachtung Woods über die Unabhängigkeit der Fluorescenz der *D*-Linien von der Emission der andern Linien als Stütze seiner Ansicht. Wenn es nun wohl zugegeben werden muss, dass die Anwesenheit von Spuren des Oxydes nicht ausgeschlossen werden kann, so scheinen doch die Beobachtungen über den Zusammenhang der Emission mit der Dampfdichte, sowie die bekannten Thatsachen über den Bau des ganzen Natriumspectrums die Auffassung Fredenhagens auszuschliessen. Näher darauf einzugehen, ist hier nicht der Ort.

644. Das Verhalten des mittleren, das eigentliche Fluorescenzspectrum enthaltenden Theiles ist je nach der Art der Erregung verschieden. Verwendet man weisses Licht, so umfasst dies Spectrum, wie bereits erwähnt, den Bezirk λ 4600—5600 und zeigt sich nur in der Gegend 5000 deutlich aus Linien zusammgesetzt und cannelirt. Benutzt man dagegen spectral zerlegtes Licht, so wird die Zusammensetzung aus Banden deutlicher, während zugleich sich die Beschaffenheit des Fluorescenzlichtes ändert. Wir wollen zunächst annehmen, man benutze kein homogenes Licht, vielmehr Stücke von etwa 50 *A*. Breite aus einem continuirlichen Spectrum. Beginnt man mit kurzen Wellen, so sieht man zuerst Fluorescenzlicht, wenn man in die Gegend 4600 kommt, wo auch das Absorptionsspectrum seine untere Grenze hat (4616). Das Fluorescenzlicht entspricht seiner spectralen Ausdehnung nach zunächst dem erregenden Licht. Ausserdem tritt aber noch eine Emission in den Grenzen λ 5400 bis 5650 auf, in der die bei Benutzung von weissem Lichte nur undeutlich zu erkennende Cannelirung scharf hervortritt. Der zwischen den beiden Stücken gelegene Theil des vollständigen Spectrums fehlt gänzlich. Erhöht man nach und nach die mittlere Wellenlänge des erregenden Lichtes, so rückt das Gebiet

1) C. Fredenhagen, Ueber reine Temperaturstrahlung und die Anwendbarkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes. Physical. Zs. 8. p. 407—415 (1907).

grösster Fluorescenzintensität aus dem Gelb allmählich immer tiefer nach dem Grün. Der dunkle Raum in der Mitte des Fluorescenzspectrums wird dabei immer schmaler, das Gesammtspectrum an beiden Enden immer kürzer. Fig. 110 giebt ein Bild der Aenderung nach einer Photographie von Wood.

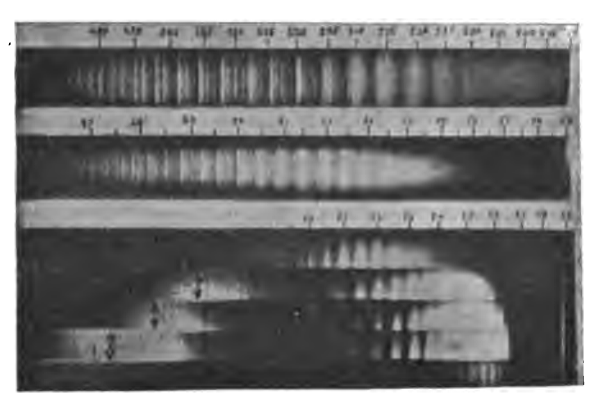


Fig. 110.

Das erregende Licht ist mit einem Pfeile gekennzeichnet; Blau liegt links; in derselben Fig. ist unter *A* und *B* das vollständige Fluorescenzspectrum zu sehen, wie man es bei Erregung mit weissem Lichte beobachtet, und zwar unter *B* weiter ins Gelb reichend. Neben der Aenderung der Grenzen bemerkt man noch eine charakteristische Aenderung, wenn man das erregende Licht aus verschiedenen Theilen des Spectrums entnimmt. Es hat nämlich den Anschein, als ob die Maxima in den einzelnen Banden ihren Platz änderten. Diese scheinbare Wanderung der Maxima erklärt sich, wenn man möglichst homogenes Licht verwendet, und zwar durch eine verschiedene Zusammensetzung der Banden aus einzelnen Linien. Aus diesem Grunde nennt Wood auch das vollständige Fluorescenzspectrum das „complexe" Spectrum.

645. Beobachtet man nämlich das Fluorescenzspectrum, während man einen nur wenige *A.* breiten Streifen erregenden Lichtes das Spectrum durchlaufen lässt, so hat es den Anschein, als ob die einzelnen Linien, aus denen sich die Banden zusammensetzen, hin und herrückten. Dies ist jedoch nicht der Fall; vielmehr ändert sich die Zusammensetzung des erregten Lichtes vollständig, wenn man von einer erregenden Lichtart zu einer benachbarten übergeht. Jede Wellenlänge des einfallenden Lichtes ruft, sofern sie nur mit einer Wellenlänge der Absorptionslinien des *Na*-Dampfes zusammenfällt, eine bestimmte Serie von Linien des Fluorescenzspectrums hervor und alle diese Serien zusammen, nebst Einzellinien, bilden eben das vollständige, complexe Fluorescenzspectrum. Zur genauen Verfolgung der einzelnen Linienserien bedarf es nun der Erregung durch sehr schmale Spectralbezirke, da die Linien des complexen Spectrums sehr nahe bei einander liegen, und man gleichzeitig mehrere erregt, wenn der erregende Spectralbezirk über eine Breite von etwa 1 *A.* hinausgeht. Continuirliche Lichtquellen sind daher nur sehr schwierig zu verwenden, da ihr Spectrum bei der erforderlichen Reinheit nicht mehr die nöthige Intensität besitzt. Wood, der allein bisher Untersuchungen in dieser Richtung angestellt hat, benutzt daher zur Erregung einzelne Linien möglichst grosser Intensität aus den Spectren der in § 641 erwähnten Lichtquellen. Mit Hülfe derselben ist es ihm sogar gelungen, einen grossen Theil

der Fluorescenzserien mit einem Prismenapparat [1]) zu photographiren. Allerdings ist dieser Art der Untersuchung eine Grenze gesetzt dadurch, dass sich nicht für alle Linien des Fluorescenzspectrums starke Emissionslinien finden lassen, die mit genügender Genauigkeit coincidiren. Auch lässt der Umstand, dass es überhaupt möglich ist, eine Reihe der schärfsten Linien zur Erregung zu verwenden, bei der grossen Seltenheit genauer Coincidenzen wohl darauf schliessen, dass die Linien des Fluorescenzspectrums im allgemeinen weniger scharf sind als andere Bandenabsorptions- oder Emissionslinien. [2])

646. Die allgemeinen Resultate, die die beschriebene Untersuchung von Wood bisher geliefert hat, lassen sich in die folgenden Puncte zusammenfassen.

1. Bei Erregung mit einer bestimmten Wellenlänge. die mit einer der Absorptionslinien übereinstimmt, treten im Allgemeinen eine grössere Anzahl Linien auf. Diese lassen sich in zwei Klassen theilen, nämlich in anscheinend unregelmässig gelagerte und in Serienlinien. Beide Linienarten sind im Allgemeinen von Fall zu Fall verschieden. So oft jedoch die erregende Linie mit einem Gliede derselben Serie zusammenfällt, wird auch dieselbe Serie erregt, freilich mit gewissen Unterschieden.

2. Die Serien sind dadurch characterisirt, dass die ersten Wellenlängendifferenzen ungefähr constant sind.

3. Die Serien liegen meist in dem Bezirke unterhalb etwa 5300, während die unregelmässig gelagerten Linien oberhalb liegen.

4. Jede Serie kann von einer beliebigen Stelle aus erregt werden. Je tiefer die Stelle der Erregung liegt, um so weiter nach Roth liegt das Maximum der Intensität innerhalb der Serie. Bei Erregung von verschiedenen Stellen aus ist jedoch die Serie keineswegs immer vollständig, vielmehr können einzelne Glieder ganz fehlen oder auch eine andere Intensität besitzen.

5. Es giebt Fälle, wo die Serie aus Dublets besteht. In diesem Falle giebt es ausgezeichnete Stellen innerhalb der Serien, von welchen aus beide Componenten der Serie gleichzeitig erregt werden. Im Allgemeinen wird jedoch von einer Linie aus immer nur eine der beiden Serien erregt, die die vollständige Serie bilden.

6. Das Fluorescenzspectrum enthält im Ganzen etwa 6 Serien, deren Linien ungefähr einen Abstand von 38 *A*. haben, der nach dem blauen Ende hin allmählich abnimmt.

7. Die Serien im Fluorescenzspectrum sind (bis auf eine) identisch mit Serien, die sich aus dem „magnetischen Rotationsspectrum" bilden lassen, d. h. also aus dem Spectrum des Lichtes, an das man erhält, wenn man den Natriumdampf zwischen gekreuzten Nicols im Magnetfelde untersucht. Mit anderen Worten: dieselben Linien, die die Serie im Fluorescenzspectrum bilden, verhalten sich auch gleich hinsichtlich des Vermögens, die Polarisationsebene des Lichtes im Magnetfelde durch Absorption zu drehen.

1) Nach brieflicher Mittheilung neuerdings mit einem grossen Concavgitter.

2) Bei vielen Linien trifft dies allerdings nicht zu.

8. Im Allgemeinen fehlen den Fluorescenzlinien bei monochromatischer Erregung die seitlichen Schatten (Flügel, etc. vergl. Fig. 109), die sie bei Erregung mit weissem Lichte auf beiden Seiten begleiten. Es giebt aber auch Fälle, wo die „Flügel" auftreten, ja wo sie allein vorhanden sind, während die eigentliche Linse fehlt.

9. Im Vergleich zum Fluorescenzspectrum, wie es durch weisses Licht erregt wird, sind die bei monochromatischer Erregung auftretenden Linien am grünen Ende des Spectrums verstärkt.

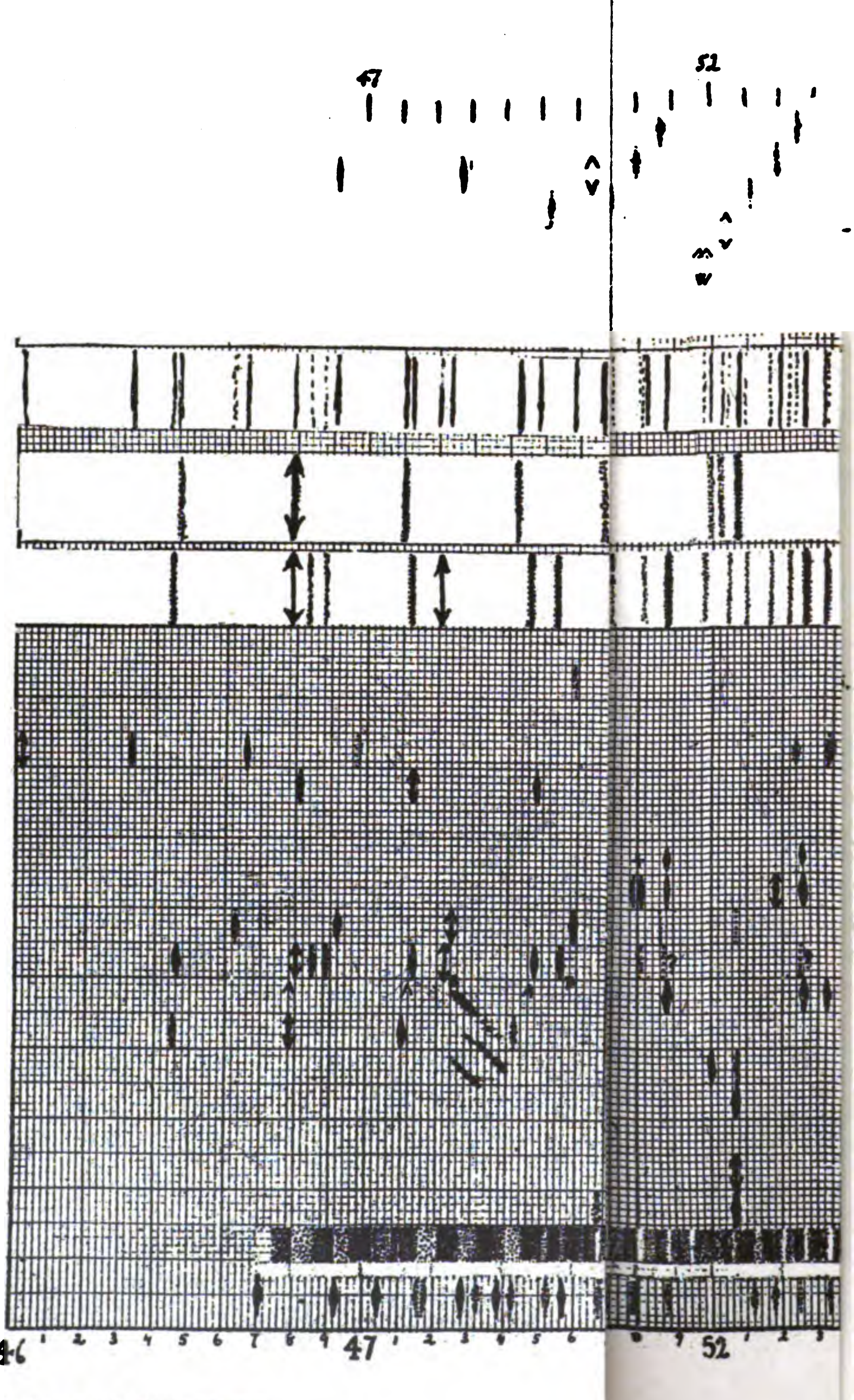
10. Vergleicht man das Absorptionsspectrum mit dem Fluorescenzspectrum, so zeigt sich, dass nur eine verhältnismässig geringe Zahl von Linien im Fluorescenzspectrum vertreten sind, etwa der zehnte Theil. Von den Absorptionslinien sind auch diejenigen mit magnetischer Rotation keineswegs durchweg mit denjenigen des Fluorescenzspectrums identisch, vielmehr giebt es in jeder der beiden Klassen Linien, die nicht in der anderen vertreten sind. —

647. Wir wollen nun den Verlauf der Fluorescenz bei Erregung durch monochromatische Strahlung an einigen Beispielen im Einzelnen verfolgen.

Erregung durch λ 5086 (vergl. Taf. I) Lichtquelle: Quarzglasvacuumbogenlampe mit Cadmiumelectroden; wirksam: das Triplet der 2. Nebenserie λ 5086, 4800, 4678. Spectrum: 11 Paare sowie 2 einzelne Linien bei λ 5305 und und 5341, die wieder von je einer schwachen Linie begleitet sind. Die Paare bilden 2 Serien, von denen diejenige mit den Gliedern kürzerer Wellenlänge mit der zweiten[1]) Serie von magnetisch activen Absorptionslinien zusammenfällt. Die Wellenlänge der letzteren sind nachstehend gegeben; ein zugesetztes *Fl.* bedeutet, dass der betr. Absorptionslinie eine Fluorescenzlinie entspricht. In der zweiten Reihe sind die betr. Wellenlängendifferenzen gegeben.

λ			Δ
5165.85	Fl.		39.31
5126.54	Fl.		39.23
5087.31	Fl.		38.82
5048.49	Fl.	$\frac{77.64}{2}$ =	38.82
4970.85	Fl.		38.21
4932.64	Fl.		39.06
4894.58	Fl.	$\frac{75.5}{2}$ =	37.75
4819.43	Fl.		36.54
?4782.89			
		$\frac{112.89}{3}$ =	37.63
4670			

1) Die Serien sind so numerirt, dass die Differenzen in ihnen von der ersten zur fünften Serie abnehmen. Die Abnahme ist derart, dass die Linien ungefähr bei der Wellenlänge 4660 zusammenlaufen.



Verlag von S. Hirzel, Leipzig.

Die zweite Serie scheint mit der durch die Heliumlinie 5014 angeregten Serie zusammenzufallen, durch die sie für sich allein hervorgerufen werden kann. Mit Hülfe der Lithiumlinie 4071 ist es möglich, die erste, weniger brechbare Serie hervorzurufen, nicht jedoch beide Serien zusammen. Es ist dies sehr merkwürdig und scheint mehr mit der Stelle der Serie, an der die Anregung erfolgt, zusammenzuhängen, als mit der mehr oder minder genauen Coincidenz mit einer bestimmten Serienlinie. Man sieht dies daran, dass weder *Li* 4971 noch *He* 5014 genau mit einer der Serienlinien zusammenfallen, und dass auch *Cd* 5086, das doch die Doppelserie anregt, auf derselben Seite des zugehörigen magnetisch activen Dublets von Absorptionslinien liegt.[1])

Erregung durch λ 4800 : (vergl. Tafel I). (Lichtquelle wie oben). Man vergleiche auch weiter unten unter λ 5218. Spectrum: 12 stärkere Linien mit mehreren schwachen dazwischen, in Gruppen von je zwei und vier. Im Folgenden sind die Wellenlängen dieser Linien bis auf etwa 2 *A* genau wiedergegeben zugleich mit den zugehörigen Wellenlängendifferenzen und mit den beiden Serien aus den magnetisch activen Absorptionslinien die der einen Serie der Fluorescenzlinien entsprechen. Ein zugesetztes *Fl.* bedeutet, dass die

---

Erklärung der Tafel I.

Die Tafel giebt nach einer Zeichnung Woods eine Uebersicht der Absorptionslinien, die magnetisch activ sind, sowie der Linien des Fluorescenz-Spectrums. Zu oberst sind die Linien des sogenannten Magnetspectrums aufgetragen und zwar aufgelöst in 5 Serien sowie in „Extra-Linien“, die sich den Serien nicht einordnen lassen. Das Zeichen ◇ bedeutet, dass an dieser Stelle eine Linie in der betr. Serie fehlt. Die Art der Zeichnung soll den Character der betr. Linie (ob scharf, ob unscharf, ob geflügelt) andeuten. Ein zugesetztes + oder *A* resp. *B* oder auch ! soll bedeuten, dass die betr. Linien vermuthlich zusammengehören. Die durch Superposition der verschiedenen Serien der magn. activen Absorptionslinien erhaltene Zeichnung befindet sich zu unterst auf der Tafel.

Es folgen dann die verschiedenen Emissionen, die man bei Erregung mit monochromatischer oder auch zusammengesetzter Strahlung erhält. Die erregende Strahlung ist jedesmal rechts am Rande angegeben. Das mit „gemischte Erregung“ bezeichnete Spectrum ist durch Superposition der verschiedenen Spectren monochromatischer Erregung entstanden. Die anschliessenden Spectren monochromatischer Erregung sind ohne weiteres verständlich. Ein Pfeil bedeutet, dass die Anregung der Serie von der betr. Stelle aus erfolgt oder erfolgen kann. Die schräg gezeichneten Linien bedeuten solche, die von verwaschenen Banden begleitet sind.

---

1) Aus der Zeichnung lassen sich die Wellenlängen der Linien der zweiten durch *Cd* 5086 angeregten Serie bis auf etwa 10 A. ablesen. Ich unterlasse, die Zahlen noch besonders hierzu zu setzen, da sie nicht genau genug sind und Wood die Publication von neuen Zahlen in Aussicht gestellt hat.

betr. Linien dem Fluorescenzspectrum angehören, ein *Abs.*, dass sie den magnetisch activen Absorptionslinien zugehören. (In diesem Falle genau auf 0. 1 *A.*)[1])

λ *Fl.*	Δλ	λ *Abs.* (III. Serie)	Δλ	λ *Abs.* (IV. Serie)	Δλ
5321	38				
5283	38				
5245	38				
5207		5211 . 71	38 . 89		
.... $\frac{74}{2} = 37$		5172 . 83	39 . 09		
5133	38	5133 . 73	38 . 95		
5095		5094 . 78			
.... $\frac{76}{2} = 38$		.... $\frac{115.44}{3} = 38 . 48$			
5019	39	....		5025 . 66	
4983	37	4979 . 34		....	
4946	38			$\frac{113 . 56}{3} = 37 . 85$	
4908				....	
				4912 . 10	
.... $\frac{70}{2} = 35$				...... $\frac{74 . 61}{2} = 37 . 30$	
4838	38			4837 . 49	
4800	34				
4766					

Ausser den soeben genannten Linien treten an der Seite der längeren Wellen noch eine Anzahl weiterer Linien auf, die anscheinend keiner Serie angehören, und die gleichfalls aus der Zeichnung (Tafel I) zu entnehmen sind. —

Erregung durch λ 5207 (vergl. Tafel I) Lichtquelle: Bogen zwischen sorgfältig von Kupfer gereinigten Silberelectroden; wirksam ist nur die genannte Linie). Spectrum: man erhält dieselbe Serie, wie auch bei Erregung durch *Cd* 4800. Dass dieselbe nun von einer anderen Stelle angeregt wird, zeigt sich darin, dass die Serie jetzt keine Lücken aufweist. Insbesondere tritt die Linie 5170, die im ersten Falle fehlt, nun kräftig auf. Auch diese Erscheinung ist typisch, insofern als je nach der Stelle der Serie, von der aus die Anregung erfolgt, verschiedene Linien der Serien fehlen.

Erregung durch λ 4678 (kürzere Componente, vergl. Tafel I) Lichtquelle: *Cd*-Bogen, wie oben. Spectrum: 5 Linien im Blau, die eine Serie bilden, und eine grosse

1) Nach briefl. Mittheilung betragen die Wellenlängendifferenzen bei neueren Messungen ziemlich genau 36.

Zahl von Linien von sehr verschiedener Intensität im Gelbgrün. Diesen Linien scheint keine der magnetisch activen Absorptionslinien zu entsprechen. Die angenäherten Wellenlängen sind aus der Tafel zu entnehmen; ich führe sie aus dem bereits genannten Grunde nicht besonders an.

Erregung durch λ 5001 (vergl. Tafel I; Lichtquelle: Bogen zwischen einem Eisenstabe und geschmolzenem Blei in einer 4 cm Durchmesser besitzenden Schale aus Eisenblech): das Fluorescenzspectrum ist sehr lichtschwach; es besteht aus einer Reihe von Linien, die genau mit einer Serie von magnetisch activen Absorptionslinien zusammenfallen; im Folgenden sind die an den betreffenden Absorptionslinien gemessenen Wellenlängen angeführt. Es mag an dieser Stelle noch erwähnt sein, dass auch eine der nicht den Serien angehörenden activen Absorptionslinien in die unmittelbare Nähe der erregenden Linien fällt, dass aber die letztere keine der „Extralinien“ hervorzurufen vermag.

λ	$\Delta\lambda$
5119.34	
	39.56
5079.78	
	39.13
5040.65	
	39.08
5001.57	
	39.72
4962.85	
	38.53[1]
4924.32	

Erregung durch alle Cadmiumlinien zusammen: man vergl. die Uebersicht auf Tafel I.

Erregung durch das unzerlegte Licht des Zinkvacuumbogens: man vergl. Tafel I. Die erregten Linien sind durchaus verschieden von den durch den *Cd*-Bogen hervorgerufenen. Im Einzelnen verhalten sie sich wie folgt.

Erregung durch λ 4811 (Lichtquelle: *Zn*-Bogen wie eben; vergl. Tafel I): eine grössere Anzahl von Linien, die im ganzen weniger regelmässig vertheilt sind, wie in den bisher besprochenen Fällen; eine Anzahl von Linien coincidirt ziemlich genau mit einer Serie von magnetisch activen Absorptionslinien, die nachstehend angeführt sind. Hierzu scheinen auch die beiden Linien λ 5188 und 5225 zu gehören. Es kommen hinzu die drei weiten Paare zwischen 5230 und 5350, die dieser Art der Erregung eigenthümlich sind. Bemerkenswerth ist auch die grosse Verschiedenheit des Fluorescenzspectrums gegenüber dem Fall der Erregung durch *Cd* 4800.

---

1) Zahlen in Uebereinstimmung mit Iklé (Physic. Zs. 7. p. 890. 1906) corrigirt.

5. Serie magn. act. Absorptionslinien.

λ	$\Delta\lambda$
5225.34	38.64
5186.70	39.20
5147.50	
......	$\frac{76}{2} = 38.00$
5071.50	37.96
5033.54	
......	$\frac{74.92}{2} = 37.46$
4958.62	
......	$\frac{74.81}{2} = 37.46$
4883.81	
......	$\frac{73.65}{2} = 36.82$
4810.16	
......	$\frac{71.66}{2} = 35.83$
4738.5	

Erregung durch λ 4722 + λ 4680: (Lichtquelle: *Zn*-Bogen wie oben, vergl Tafel I). Da die beiden Linien einzeln keine genügende Fluorescenz lieferten, so wurden sie gemeinsam benutzt. Das erregte Licht scheint einige Serien zu enthalten, doch ist dieser Punkt noch nicht aufgeklärt. Ausserdem treten eine grosse Anzahl von Linien im Gelbgrün auf. Ich unterlasse wieder, die aus der Tafel abgelesenen Wellenlängen hier anzuführen. Man vergl. auch das bei der Linie 5015 gesagte.

Erregung durch λ 4724 (Lichtquelle: Bogen zwischen einem Eisenstabe und einer mit geschmolzenem Wismuth gefüllten Schale vergl. λ 5001; es wirkt nur die eine schon genannte Linie); Spectrum: eine sehr regelmässige Serie im blauvioletten Spectralgebiete, deren Linien in die Mitte zwischen die 3. und 4. Serie der magnetisch activen Absorptionslinien zu fallen scheinen. Obwohl also in dem Falle *Bi* 4724 und *Zn* 4722 die Wellenlängen der erregenden Linien nur um zwei *A* von einander verschieden sind, ist doch das Resultat der Anregung ein durchaus verschiedenes. Neben den schon genannten Linien befinden sich noch eine grosse Anzahl von anscheinend unregelmässig gelagerten Linien im Gelb und Grün; der Zwischenraum des Serienbezirkes und des Grün-Gelb ist vollständig frei von Linien. Einzelne der Linien im Grün zeigen ein besonderes Verhalten. Sie sind entweder von verwaschenen Banden begleitet, oder sie treten, je nach der Wellenlänge der erregenden Linie zwar an derselben Stelle, aber bald als einzelne Linie, bald als verwaschenes, bald als schwaches, doch scharfes Dublet auf. Wegen der Wellenlängen sei wieder auf die Tafel verwiesen.

Erregung durch λ 5104 + λ 5153 + λ 5218 (Lichtquelle: Bogen zwischen Kupfer-Stäben; nur die drei genannten grünen Linien wirken, vergl. Taf.): die Linien des Fluo.-Spectrums scheinen in keiner engen Beziehung zu den magnetisch activen Linien des Abso.-Spectrums zu stehen. Dagegen fallen viele Linien mit den durch die Linien *Zn* λ 4680, 4720 und 4811 erregten Linien zusammen. Auf der Tafel sind diese Linien durch Kreuze und senkrechte Striche gekennzeichnet.

Erregung durch λ 5218 (Lichtquelle wie eben).[1]) In neuester Zeit ist es Wood gelungen, auch mit λ 5218, λ 5104 und λ 5153 einzeln die Fluoreszenz anzuregen. Jede dieser Linien liefert neben einer Anzahl isolirter und nicht nach Art der cohärenten Fluorescenzlinien in Serien geordneter Linien, die sämmtlich schwach sind (Beispiele 5017, 5098, 5169, 5208, 5247, 5284, 5312, 5328), je eine Serie von Linien, und zwar *Cu* 5218 bei: λ 5102 5140, 5179, 5218, 5255, 5293, *Cu* 5104 bei: λ 5030, 5069, 5104, 5144, 5182, 5218, *Cu* 5153 bei: λ 5040, 5077, 5115, 5153, 5192, 5230. Die zuerst genannte Serie fällt zwischen λ 5100 und λ 5300 mit der vierten Serie des Rotationsspectrums zusammen, unterhalb 5100 jedoch mitten zwischen die 4. und 5. Serie. Die dritte obengenannte Serie, die durch 5153 erregt wird, hat kein Gegenstück unter den Linien des Rotationsspectrums. Wieder sieht man, dass die beiden ersten Serien bei λ 5218 sehr nahe zusammenfallen. Dies zeigt sich in characteristischer Weise darin, dass bei Anregung mit der *Cu*-Linie 5218 stets beide Serien auftreten und zwar die erste stark, die zweite schwächer. Beide Serien sind also gewissermassen bei λ 5218 gekoppelt. Es ist schon früher ein ähnliches Beispiel bei der Erregung durch die *Cd*-Linie 5086 besprochen worden. Nur fand hier keine völlige Coincidenz der drei in Frage kommenden Linien statt.

Erregung durch λ 5015 (Lichtquelle: Helium in Vacuumröhre; es wirken nur die Linien 5015 und 4713, vergl. Taf.) Spectrum: Serie deren Linien genau in die Mitte zwischen die Serie 2 und die Serie 3 der magnetisch activen Absorptionslinien fallen. Wellenlängen siehe Tafel.

Erregung durch λ 4713 (Lichtquelle wie eben, vergl. Taf.): Serie im Blau dazu 6 getrennte Linien im Gelbgrün. Es fällt die erregende Linie mit einer der durch die *Zn*-Linie 4860 erregten Serienlinien zusammen, infolgedessen stimmen die Fluo-Linien in beiden Fällen überein, und zwar nicht nur im Blau, sondern auch im Gelbgrün.

Erregung durch λ 4971 (Lichtquelle: Bogen zwischen Kohlestäben mit Li-Salz; es sind wirksam nur die Linien λ 4971 und λ 4601; vergl. Taf.): Serie im Grün, die mit der 2. Serie der magn. act. Abso.-Linien zusammenfällt; man vergl. oben unter „Erregung durch *Cd* 5086". Die Erregung durch *Li* 4971 ist übrigens von geringer Intensität.

Erregung durch λ 4601 (Lichtquelle wie oben unter λ 4971; vergl. Taf.): Serie im Violett und eine grosse Anzahl von Linien im Gelbgrün (Wellenlängen siehe Tafel). Diese letzteren bieten hier besonderes Interesse, da sie durch eine Linie erregt werden, die am äussersten unteren Ende des Fluo.-Spectrums angreift. Nur mit dem Prismen-Spectrographen liessen sich noch einige schwache Linien bis etwa 4600 herunter verfolgen, falls man weisses Licht zur Anregung benutzte. In diesem Falle konnten

1) Nach freundl. briefl. Mittheilung.

oberhalb 5500 keine Fluo.-Linien mehr gesehen werden, während bei Anregung mit 4601 noch oberhalb 5600 starke Fluo.-Linien zu sehen sind. Es scheint, dass auch die Linien im Gelb und Grün Serien bilden, die jedoch in umgekehrter Richtung verlaufen wie diejenigen im brechbareren Theile des Spectrums; dieser Punct bedarf jedoch noch weiterer Aufklärung.

Erregung durch λ 4936 (Lichtquelle: Bogen zwischen Kohlestäben mit Baryumsalz; es ist anscheinend nur wirksam die Linie 4934, vergl. Taf.): eine grössere Anzahl Linien, die theils mit einigen Linien der 2. Serie der magnetisch activen Absorpt.-Linien theils mit einigen der isolierten magnetisch activen Linien zusammenzufallen scheinen. Eine genauere Untersuchung steht noch aus. Für die Wellenlängen vergl. Taf.

648. Auch durch Kathodenstrahlen kann ein dem Fluo.-Spectrum ähnliches Spectrum im Natriumdampf hervorgerufen werden. Da diese Erscheinungen möglicherweise in einer Beziehung zu der Erregung durch Lichtstrahlen stehen, so mag an dieser Stelle angeführt sein, was Wood darüber beobachtet hat. Fig. 110 deutet den benutzten Apparat an. Derselbe

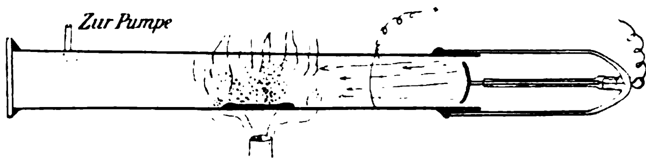


Fig. 110.

besteht aus einem Stahlrohre (links), das mit einem Glasrohre verkittet ist; alles übrige ist ohne weiteres aus der Fig. verständlich. Da sich beständig Wasserstoff aus dem erhitzten Metall entwickelt, so ist es notwendig, den Apparat mit der Luftpumpe in Verbindung zu lassen. An der Stelle, wo die Kathodenstrahlen den Natriumdampf treffen, zeigt sich ein grüner „Fluo.-Fleck“; an der Stelle, wo die Kathodenstrahlen austreten, leuchtet der Dampf orangegelb. Zwischen den beiden Lichtflecken befindet sich ein völlig dunkler Raum. Das Spectrum des durch die Kathodenstrahlen erregten Lichtes ist in Fig. 111 nach einer Photographie Woods wiedergegeben. Es zeigt die ver-

D-Linien.

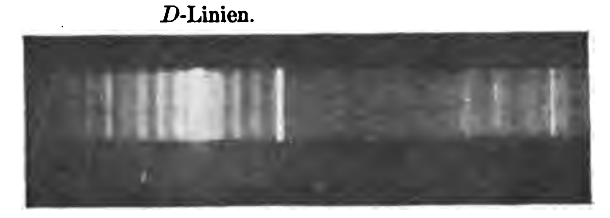


Fig. 111.

schiedenen Serien des Linienspectrums des Natrium-Dampfes, besonders stark aber die *D*-Linien, die hier zu einer einzigen Bande zusammenfliessen. Diese ist auf beiden Seiten von 3 oder 4 verschiedenen, symmetrisch angeordneten Banden begleitet, deren Intensität mit wachsendem Abstande von den *D*-Linien abnimmt. Wood ist der Meinung, dass diese Banden, denen keine magnetisch

activen Abso.-Linien entsprechen, in einer engen Beziehung zu den Serienlinien des Linienspectrums des *Na* stehen, doch bedarf dieser Punct noch fernerer Untersuchung.

649. Der Einfluss, den die Atmosphäre besitzt, in der der Natriumdampf entwickelt wird, ist bereits früher beim Joddampf und Quecksilberdampf erwähnt worden, ebenso, dass sich bei Erzeugung des Dampfes im Vacuum stets eine gewisse Menge von Wasserstoff entwickelt, der beständig abgepumpt werden muss. Nun hat der Wasserstoff selbst wie jedes andere chemisch inactive Gas die Eigenschaft, das Zustandekommen von Fluorescenz wie von magnetischer Rotation gänzlich zu verhindern, sobald der Druck eine gewisse Grenze übersteigt. Unterhalb derselben beeinflusst er die Intensität und Schärfe der betr. Linien. Den gleichen Einfluss hat das Gas auf das Absorpt.-Spectrum. Bei höherem Drucke treten die Banden im Abso.-Spectrum deutlicher hervor. In dem Maasse, wie der Druck abnimmt, verliert das Abso.-Spectrum sein canneliertes Aussehen. Es scheint, als ob die Aenderung hauptsächlich durch eine Veränderung des Abso.-Vermögens einzelner Linie bedingt sei, während andere unbeeinflusst bleiben. Jedenfalls sind diejenigen Linien, die Beeinflussung durch Druck zeigen, auch die gleichen, welche magnetisch activ sind oder welchen Fluo.-Linien entsprechen. Es hält schwer, sich ein Bild davon zu machen, in welcher Weise das inactive Gas die Absorption und Emission des Natriumdampfes beeinflusst. Wood neigt zu der Ansicht, dass der Metalldampf sozusagen in dem betr. Gase gelöst werde. Möglicherweise habe man es beim Natriumdampfe wie auch bei den sich ähnsich verhaltenden Dämpfen mit Molecülaggregaten zu thun, denen eine gewisse Menge Wasserstoff aggregirt sei. Auch diese Erscheinung bedarf noch der ferneren Untersuchung, Sie beansprucht um so grösseres Interesse, als sie zwar schon wiederholt für leuchtende Dämpfe behauptet, aber bisher noch niemals sicher nachgewiesen ist (vergl. Bd. II. p. 247ff).

650. In vollkommener Analogie zu den beim Natriumdampf beobachteten Erscheinungen stehen die neuesten Beobachtungen Woods[1]) am Kaliumdampfe. Die Untersuchungsmethode ist hier dieselbe wie beim Natriumdampf und auch das Fluorescenzspectrum verhält sich genau wie dasjenige des Natriumdampfes. Die Stelle der *D*-Linien wird beim Kalium durch das Paar $\lambda = 7668/7701$ vertreten, unterhalb dessen sich das aus 60—70 Banden bestehende Fluorescenzspectrum in einer dem Fluorescenzspectrum des *Na*-Dampfes analogen Lage aufbaut. Mit anderen Worten, in derselben Weise, wie dies von den Linienemissionsspectren bekannt ist, rückt das ganze Fluorescenzspectrum nach dem Roth hin, wenn man vom *Na* zum *K* übergeht. In der gleichen Weise wie es beim Natriumdampf der Fall ist, kann man auch beim Kaliumdampf einzelne Serien von Fluorescenz-Linien durch passend gewählte Linien (z. B. die rothe *Zn*-Linie) zur Emission bringen. Endlich besitzen auch gewisse Linien des Absorptionsspectrums des Kaliumdampfes

1) Nach brieflichen Mittheilungen.

das Vermögen, die Polarisationsebene des Lichtes im Magnetfelde zu drehen, während anderen Linien diese Fähigkeit abgeht [1] [2]).

651. Ich habe die experimentellen Ergebnisse der Woodschen Arbeiten so ausführlich besprochen, weil sie mir von grösster Bedeutung nicht nur für das specielle Gebiet der Lehre von der Fluorescenz, sondern für die ganze Emissionsoptik zu sein scheinen. Obwohl nun die Versuche gegenwärtig noch in vollem Gange sind, dürfte es doch nützlich sein, in Kürze einige Folgerungen zu ziehen, die sich bereits jetzt aus ihnen ergeben und die Fragen zu formulieren, die an sie anknüpfen.

1. Natur des Bandenspectrums. Die alte Ansicht, dass das Bandenspectrum einer allotropen Modification des betreffenden Elementes zukomme, respective dem Molecül, im Gegensatze zum Linienspectrum, das dem Atom angehöre, bleibt mit gewissen Erweiterungen der Begriffe Molecül und Atom auch im Falle der Fluorescenz des Natriumdampfes zwar brauchbar, ist aber unfähig, Spezielles zu erklären. Die Hypothese, dass das Linienspectrum dem positiven Restatom zukomme, während das Bandenspectrum während der Wiedervereinigung eines Electrons mit dem positiven Restatom entstehe, bedarf, um im gegenwärtigen Falle brauchbar zu sein, einer Reihe nicht sehr wahrscheinlicher Zusatzhypothesen. Es müsste eine Ionisation in dem fluorescirenden Dampfe nachgewiesen werden können.

Die über diesen Punkt vorliegenden Versuche gestatten keine sichere Entscheidung, inwieweit dies zutrifft. Henry[3]) fand keinen Zuwachs an Leitfähigkeit, wenn Joddampf mit ultraviolettem Lichte belichtet wurde, allein der Versuch müsste für unseren Zweck mit grünem und gelbem Lichte vorgenommen werden. Hull[4]) behauptet allerdings, dass Natrium dampf und Kaliumdampf durch gelbes resp. blaues Licht leitend gemacht werden. Allein dies würde, wenn es zuträfe, eher gegen eine Beziehung zum Bandenspectrum sprechen, da die Fluorescenz thatsächlich nicht von den *D*-Linien aus angeregt werden kann. Dies muss vielmehr von einer der Linien des Bandenspectrums aus erfolgen. Nach der erwähnten Vorstellung ist es aber nicht verständlich, in welcher Weise innerhalb der Banden Absorption erfolgen kann, wenn die characteristischen Schwingungen erst bei der Wiedervereinigung (und Trennung?) des Electrons mit dem Restatom einsetzen. Ausserdem dürfte die Angabe Hulls auf einem Irrthum beruhen, da die Versuche von Elster und Geitel, auf die er sich beruft, keine derartige

1) R. W. Wood, The magnetic rotation spectra of vapors, Johns Hopkins Univers. circ. 1906, p. 222—223.

2) Anm. während der Correctur: Die Fluorescenz des Kaliumdampfes wird neuerdings beschrieben von T. S. Carter, The fluorescence absorption, and magnetic rotation spectra of potassium vapor. Physical. Rev. **24**. p. 536—537 (1907).

3) J. Henry, Experiments on the effect of ultraviolet light on the conductivity of jodine vapour. Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**. (6) p. 319—322 (1897).

4) G. F. Hull, An investigation of the influence of electrical fields upon spectral lines. Astrophys. J. **25**. p. 1—22 (1907); — die gleiche Angabe findet sich ohne Belege bei J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases. Cambridge 1903, p. 213.

Deutung zulassen, die ausserdem nach den bisherigen Versuchen über den lichtelectrischen Effect wenig wahrscheinlich ist.

Weiter würde es sehr wenig wahrscheinlicher Annahmen bedürfen, um die Theorie noch mit der Thatsache verträglich zu machen, dass das Absorptions-Spectrum in mehrere Klassen von Linien von ganz verschiedenem Verhalten zerfällt, und dass unter den Linien des Fluorescenz-Spectrums einzelne Serien und zwar von verschiedenen Stellen aus angeregt werden können. — Abgesehen von einer speziellen Hypothese zeigt sich, dass der Bau eines Bandenspectrums erster Art ungemein complizirt ist, und es bedarf, wie Wood mit Recht hervorhebt, noch einer grossen Zahl von experimentellen Untersuchungen, um überhaupt über die characteristischen Eigenschaften von Spectren, wie demjenigen des Natriums, einigermaassen orientirt zu sein. Für eine definitive Theorie eines Bandenspectrums scheint es somit noch zu früh. Ich unterlasse es daher auch, eine Reihe von Vergleichen hier anzuführen, die Wood benutzt. Sie können als Arbeitshypothese in gewissen Puncten von Nutzen sein, stiften aber in anderen Händen als denjenigen ihres Urhebers mehr Schaden als Nutzen, indem sie den schon allzu grossen Ballast von unzureichenden Theorien vermehren, der in Lehrbüchern und Abhandlungen über Spectralanalyse reproducirt zu werden pflegt. Wood selbst hat das auch bereits hervorgehoben. Es dürfte dem gegenwärtigen Stand der Dinge am genauesten entsprechen, wenn man constatirt, dass wir über den Mechanismus, der ein Bandenspectrum liefert, nichts Sicheres wissen, dass man ferner auch nicht hoffen darf, mit allzu einfachen Vorstellungen zu einer brauchbaren Theorie zu gelangen.[1])

2. Linienspectrum und Bandenspectrum. Die Thatsache, dass die Erregung der *D*-Linien ohne Einfluss ist auf das Zustandekommen des Fluorescenz-Bandenspectrums, deutet zunächst auf eine principielle Verschiedenheit der beiden Träger der betreffenden Spectren. Demgegenüber ist indes darauf hinzuweisen, dass auch innerhalb der verschiedenen Serien des Fluorescenz-Bandenspectrums eine ähnliche Unabhängigkeit nachgewiesen ist. Es wäre also entweder anzunehmen, dass jeder dieser Serien ein gesonderter Träger zukomme, eine Annahme, die grosse Bedenken gegen sich hat, oder es ist die Möglichkeit zu folgern, dass auch die *D*-Linien denselben Träger besitzen, wie das Bandenspectrum. Aus demselben Grunde kann man auch der Erfahrung, dass es nicht möglich ist, die verschiedenen Glieder der Hauptserie des *Na* durch einander anregen, eine Beweiskraft für die Verschiedenheit der Träger der verschiedenen Glieder der Hauptserien nicht beimessen.

3. Fluorescenzspectrum und Absorptionsspectrum. Gegenüber dem Linienreichthum des Absorptionsspectrums, das etwa 1500 Linien in der bisher untersuchten Region enthält, ist die verhältnismässige Armuth des Fluorescenzspectrums bemerkenswerth. Es bleibt noch genau zu ermitteln, welche Linien

1) Man vergl. auch weiter unten, sowie die Ausführungen von H. Crew, Fact and theorie in spectroscopy. Science, N. S. **25**, p. 1—12 (1907).

der beiden Spectren sich entsprechen, und wie genau die correspondirenden Linien in den Wellenlängen übereinstimmen. Allein schon jetzt lässt sich feststellen, dass es innerhalb der absorbirenden Molecel, oder was es sonst sein mag, zwei durchaus von einander verschiedene Mechanismen geben muss, von denen der eine zwar imstande ist, Wellen bestimmter Länge zu absorbiren, jedoch nicht, sie durch Fluorescenz zu emittiren. Es würde interessant sein, an den Glühspectren und den Electroluminescenzspectren des *Na*, *K* und des *J* festzustellen, ob die im Fluorescenzspectrum fehlenden Linien in den Glühspectren resp. Electroluminescenzspectren vorhanden sind oder nicht. —

4. Fluorescenzlinien und magnetisch active Absorptionslinien. Ein gewisser Hinweis auf den Mechanismus der die Fluorescenzlinien aussendenden Centren liegt in dem Umstande, dass die meisten Linien, die im Fluorescenzlicht auftreten, in Absorption magnetisch activ sind. Da nun gewisse Vorstellungen über die Vorgänge im absorbirenden Molecel sich bei der Ableitung der Dispersionsformeln für die magnetische Drehung der Polarisationsebene bewährt haben, so liegt einige Berechtigung vor, auch für den Mechanismus der genannten Fluorescenzlinien ähnliche Hypothesen zu machen. Ob freilich der Gang der Dispersion in der Nähe der betr. Absorptionslinien des Bandenspectrums des *Na*-Dampfes der gleiche ist wie der an den Linien des Linienspectrums gefundene, bleibt erst noch festzustellen. Auch muss hervorgehoben werden, dass die Uebereinstimmung zwischen den Fluorescenzlinien und den magnetisch activen Absorptionslinien keineswegs eine vollständige ist, und dass man bei Zugrundelegung der oben erwähnten Vorstellungen auch einen Zeeman-Effect sowie gewöhnliche anomale Dispersion für die betreffenden Linien erwarten sollte. Beides hat aber bisher noch nicht nachgewiesen werden können. Es wäre indess von Interesse, wenn diese letztgenannte Frage genauer untersucht würde, als es bisher geschehen ist.

5. Fluorescenz und Resonanz. Wie Wood hervorhebt, scheint es zweifelhaft, ob man die Strahlung der Dampf von Metallen, wie *Na* unter dem Einflusse erregenden Lichtes als Fluorescenz bezeichnen darf in dem Sinne, wie das Wort für Flüssigkeiten gebraucht wird. Jedenfalls ist zu unterscheiden zwischen der Fluorescenz der *D*-Linien und der Bandenluminescenz.

Bei den erstgenannten Linien wird genau die gleiche Wellenlänge ausgesendet, die auch absorbirt wird, und zwar ausschliesslich. Der Vorgang entspricht also einer einfachen Resonanz und repräsentirt die Erscheinung, nach welcher in den Anfängen der Spectralanalyse eben auf Grund der Resonanzvorstellung vergebens gesucht worden ist. (vergl. dieses Handbuch Bd. I. p. 94). Ob eine Beziehung zu den anderweitig beobachteten und als Resonanz bezeichneten Erscheinungen besteht, muss erst noch untersucht werden, ebenso die Frage, ob die Resonanz wirklich einfach ist und ohne eine Umwandlung der einfallenden Strahlen in solche von anderer Wellenlänge sich vollzieht. Einige theoretische Betrachtungen über diesen Punkt stellt

Puccianti an.[1]) Er denkt sich, ähnlich wie Lommel und andere, die leuchtenden Molecel als Resonatoren, die unter der Einwirkung des erregenden Lichtes erzwungene Schwingungen ausführen, die der Gleichung:

$$\frac{d^2u}{dt^2} + k\frac{du}{dt} + n^2u = E\cos pt$$

folgen, wo k die Reibungsconstante, $\frac{2\pi}{p}$ die Periode der erregenden Schwingung und $\frac{2\pi}{n}$ die Periode der freien Schwingung bedeutet. Für kleine Werthe von k und für p nahe gleich n ist dann angenähert

$$u = \frac{F}{\pm\sqrt{(n^2-p^2)^2+k^2p}}\left\{\cos(pt-\varepsilon) - e^{-\frac{1}{2}kt}\cos\left(\sqrt{n^2-\tfrac{1}{4}k^2}\,.\,t-\varepsilon\right)\right\},$$

wobei $tang\ \varepsilon = \frac{kp}{n^2-p^2}$. Könnte man hier das zweite Glied in der Klammer vernachlässigen, also von den freien Schwingungen des Resonators absehen, so müsste es möglich sein, bei Erregung durch eine, mit enger Umkehrung versehene Linie auch Fluorescenzlinien hervorzurufen, die eine dunkle Mitte besitzen. Auch bei Erregung mit Sonnenlicht müssten die D-Linien im Fluorescenzspectrum eine dunkle Mitte haben. Versuche, die Puccianti in dieser Richtung anstellte, fielen jedoch negativ aus. Wurde das erregende Licht durch eine absorbirende Flamme geschickt, und wurden so die erregenden D-Linien umgekehrt, so zeigte das Fluorescenzspectrum immer noch die D-Linien. Dieselben wurden bei Einschaltung der Flamme zwar geschwächt, allein an den Rändern in gleichem Maasse wie in der Mitte. Puccianti schliesst daraus, dass man bei der Fluorescenz nicht nur die erzwungenen, sondern auch die freien, gedämpften Schwingungen der resonirenden Molecüle beobachte. In der gleichen Weise, wie dies in alter Zeit von Stokes[2]) und in neuester Zeit von Schuster[3]) für die Absorption geschehen ist, zieht Puccianti den Einfluss der Zusammenstösse zur Erklärung dafür heran, dass die Eigenschwingungen nie völlig abklingen. Während des Zusammenstosses wird die Schwingung unterbrochen. Sie wird neu erregt nach dem Zusammenstosse. Je grösser also die Zahl der zusammenstossenden Molecel ist (je höher der Druck und je grösser die Dichte), desto mehr soll der Einfluss des An- und Abklingens, also der freien Schwingungen zur Geltung kommen. Puccianti geht sogar noch weiter, indem er den Zusammenstössen die Hauptrolle zuweist und das Reibungsglied in der Gleichung vernachlässigt. In diesem Falle würde nur ein sehr enger Wellenlängenbereich des erregenden Lichtes transformirt werden, und man müsste, wenn die Zusammenstösse schnell genug aufeinander folgen, zwei scharfe Fluorescenzlinien beobachten, von denen die eine der freien Periode $\frac{2\pi}{n}$, die andere der erzwungenen Periode $\frac{2\pi}{p}$ entsprechen würde, und die beide nahezu gleiche Intensität besitzen müssten. Freilich

1) L. Puccianti, Sulla fluorescenza del vapore di sodio. Nuov. Cim. (5) **8**. p. 4—11 (1904).

2) Vergl. § 586, p. 861 d. Bd.

3) Vergl. § 586.

darf k nicht vernachlässigt werden, schon des Energieverlustes durch Strahlung wegen, so dass Puccianti meint, es sei vielleicht am richtigsten, beide Vorstellungen zu combiniren. Allein hiermit scheint nichts gewonnen zu werden, und so muss man wohl, sofern man versuchen will, mit einfachen Resonanzvorstellungen auszukommen, bei der zuerst genannten Gleichung bleiben.

Bei den Linien des Fluorescenzbandenspectrums nähern sich die Verhältnisse schon mehr dem gewöhnlichen Begriffe der Fluorescenz, insofern eine Wellenlängenänderung dabei stattfindet. Ausser der erregenden Wellenlänge selbst werden, eine ganze Zahl neuer ausgesendet, die theils als Serienlinien am brechbaren Ende des Fluorescenzspectrums liegen, theils als „Extralinien" im Grün und Gelb. Hierbei hat die Stokessche Regel keine Geltung, da, wie man am bequemsten aus Tafel I sieht, die Anregung der Serien von jeder Stelle aus erfolgen kann, wenn auch in der stärkeren Wirksamkeit einer Anregung am brechbareren Ende des Spectrums und in einigen anderen Eigenthümlichkeiten noch gewisse Anklänge an die Stokessche Regel vorhanden sind. Ein characteristischer Unterschied gegen die gewöhnliche Fluorescenz liegt dann aber in dem Umstande, dass Linien emittirt werden und keine Banden, die Stücke eines continuirlichen Spectrums umfassen. Auf der anderen Seite bleibt in diesem Falle auch die Resonanz ein leerer Begriff, da man nichts Specielles mit ihrer Hülfe erklären kann. Daher scheint es vorläufig ohne Bedeutung, welchen Namen man dem Leuchten der Dämpfe geben will, die unter Einwirkung des Lichtes Linien- oder Bandenspectren aussenden.

Weiter versucht Schott,[1]) das Auftreten von Liniengruppen mit constanter Wellenlängendifferenz auf kinematischem Wege zu erklären. Sein Modell des leuchtenden Molecüls besteht aus n in gleichen Abständen auf einem Kreise angeordneten Molecülen, die mit gleichförmiger Geschwindigkeit ω in einem äusseren Felde rotiren, das stark genug ist, um die Stabilität zu sichern. Jedes Electron kann um seine mittlere Lage bei gleichförmigem Umlauf Schwingungen ausführen, die bei Vernachlässigung der Dämpfung durch Ausdrücke.

$$A\, e^{i\,(qt - k\,\frac{2\pi}{n}\,p)}$$

dargestellt werden, wo p die Nummer des Electrons ist, die übrigen Grössen die gebräuchliche Bedeutung haben. Berechnet man die electromagnetischen Kräfte, die diese Schwingungen auf einen coaxialen Ring vom gleichen Typus ausüben, so zeigt sich, dass nur dann Schwingungen von wahrnehmbarer Intensität auftreten können, wenn für die auf beide Ringe bezüglichen Grössen k, n, n' die Beziehung gilt

$$k + sn + s'n' = o \text{ oder } = \pm 1,$$

wo s, s' ganze Zahlen bedeuten. Daraus folgt weiter, dass die Schwingungen die infolge der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Ringe ausgesendet werden, Gruppen mit der constanten Schwingungszahldifferenz $knn'(\omega - \omega')$

1) G. A. Schott, A kinematical explanation of groups of spectrum lines with constant frequency-difference. Phil. Mag. (6) 12. p. 579—580 (1906).

bilden. Schott weist auf Aehnlichkeit mit den Serien in dem Fluorescenzspectrum des *Na* und in den Linienemissionsspectren von *Sn*, *Pb*, *As*, *Sb*, *Bi* hin, bemerkt aber bereits selbst, dass die Beobachtungen nicht erklärt würden, da die Ableitung der Intensität aus den Formeln fehle und ferner die Constanz der Differenzen in Praxi nicht streng gelte. Ausser diesen Bedenken liessen sich noch zahlreiche andere nennen. Dieselben sollen jedoch hier nicht angeführt werden, da Schott eine ausführlichere Publication in Aussicht gestellt hat.[1]

6. Das Verhalten der Linien des Fluorescenzspectrums des *Na*-Dampfes hat endlich noch eine weitere Bedeutung, da es ein neues Criterium liefert, um zusammengehörige Linien in Bandenspectren und in Liniensprectren zu ermitteln. In Bezug auf die ersteren war man bisher allein auf den Einfluss des Druckes und auf zahlenmässige Beziehungen zwischen den Wellenlängen der Linien angewiesen. An Stellen des Spectrums, wo die Linien sich häufen, vor allem aber da, wo die Banden sich überlagern, war es aber kaum möglich, mit einiger Sicherheit festzustellen, ob Linien aus einem Bandenspectrum zusammengehören oder nicht. Das Verhalten der Fluorescenzlinien liefert nun nicht nur ein sicheres Criterium der Zusammengehörigkeit, sondern es gestattet auch, die Linien gemeinsamen Ursprungs durch das ganze Spectrum zu verfolgen. Es ist in dieser Hinsicht bemerkenswerth, dass die von Wood gefundenen Serien sich fast über das ganze Fluorescenzspectrum, jedenfalls aber über den Bereich mehrerer Kantenintervalle des Absorptionsspectrums erstrecken. Die Frage bleibt offen, ob diese Serien gleich den in anderen Absorptionsspectren gefundenen zu bestimmten Kanten gehören und zu ihnen zusammenlaufen, oder ob sie correspondirende Linien aus verschiedenen, zu je einer Kante gehörenden Gruppen umfassen. Sollte dies der Fall sein, so würden die bisher über die Gesetzmässigkeiten in Bandensprectren angestellten Untersuchungen einer anderen Auslegung bedürfen. In dieser Hinsicht wird jedenfalls das verschiedene Verhalten der Absorptionslinien noch neue Fingerzeige geben, wie es auch noch zu untersuchen bleibt, ob alle Dämpfe mit Bandenabsorptionsspectrum das gleiche Verhalten zeigen, wie *Na*, *J* und *K*. Es wäre sehr merkwürdig, wenn diese Körper allein im Stande wären, zu fluoresciren, da ihre Absorptionsspectren, so weit bisher bekannt, keine characteristischen Besonderheiten haben, durch die sie von anderen ähnlichen Absorptionspectren unterschieden wären. Insbesondere sei auf eine Anzahl von Verbindungsspectren hingewiesen, die ähnlich gebaute Absorptionsspectren besitzen, und an denen sogar bereits zum Theil anomale magnetische Rotation der Polarisationsebene innerhalb von Linien des Absorptionsspectrums nachgewiesen ist. Die Bedeutung der Fluorescenz als Criterium der Zusammengehörigkeit von Linien wird erhöht durch den Umstand, dass die aus dem Verhalten der Luminescenzspectren für Kalium und Natrium zu ziehenden

1) Man vgl. auch E. Merrit, Note von the fluorescence of sodium vapor. Physic. Rev. **24**. S. 379—381 (1907) — Merritt sucht den Einfluß der Zusammenstöße zur Erklärung der Erscheinungen bei monochromatischer Anregung heranzuziehen.

Schlüsse so trefflich übereinstimmen mit den auf ganz anderen Wegen (Serienformeln, Zeemaneffect etc.) erhaltenen Folgerungen.

7. Wirkung indifferenter Gase. Auf die Bedeutung dieser Erscheinung für das Verständniss des Mechanismus der Absorption und der Fluorescenz ist bereits früher bei Besprechung der Fluorescenz von Jod, Anthracen, Natrium Kalium und Quecksilber hingewiesen worden. Da Molecüle des gleichen Elementes keine ähnliche Wirkung ausüben, so folgt, dass es sich um eine Art von chemischer Einwirkung handeln muss. Da dieselbe jedoch lediglich einen hemmenden Einfluss besitzt, so muss sie anderer Art sein, wie etwa die Wirkung des Lösungsmittels bei Phosphorescenzerscheinungen. Vielleicht liegt ein Fingerzeig in der Thatsache, dass es gerade die magnetisch activen Linien sind, die durch die Anwesenheit indifferenter Gase beeinflusst werden.[1]

8. Ob bei Gasen ein Zusammenhang besteht zwischen dem Polarisationszustand des erregendenund des erregten Lichtes scheint noch nicht genauer untersucht worden zu sein. Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dass auch in solchen Fällen wie der Erregung der D-Linien durch Licht gleicher Wellenlänge das erregte Licht unpolarisirt ist. Zu dem gleichen Resultate führen die von G. C. Schmidt an dem unzerlegten Lichte fluorescierender Gase und Dämpfe angestellten Versuche.[2]

9. Auf die Bedeutung der Fluorescenz der Gase für die kosmische Physik haben bereits Wiedemann und Schmidt[3] hingewiesen. Es scheint denkbar, dass man Fluorescenz zur Erklärung der Linienemission in Fällen heranzieht, wo aus anderen Gründen ein Selbstleuchten wenig wahrscheinlich ist (Corona, Kometen?)

DRITTER ABSCHNITT.

Bandenfluorescenz.

1. Untersuchungsmethoden, Lichtquellen, Demonstrationsversuche.

652. Wir wenden uns nunmehr zu der zweiten Art der Fluorescenzerscheinungen, der Bandenfluorescenz, und wollen zunächst die Methoden zu ihrer Untersuchung besprechen. Da man die genannte Art der Fluorescenz hauptsächlich an Flüssigkeiten beobachtet, so sind die Methoden durchweg auf diese zugeschnitten.

---

1) Wood wirft die Frage auf, ob es sich vielleicht um einen Unterschied in den electromagnetischen Feldern der beiden Arten von Molecülen handle.

2) G. C. Schmidt, Polarisirte Fluorescenz. Wiedem. Ann. **60**. p. 740—754 (1896).

3) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber das Fluorescenzspectrum des Natriums. Wiedem. Ann. **42**. p. 447—453 (1896). — Verh. physic. Ges. **36**. p. 37—40 (1897). — Fluorescenz des Natrium- und Kaliumdampfes und Bedeutung dieser Thatsache für die Astrophysik. Wiedem. Ann. **57**. p. 447—454 (1896).

Von grosser Bedeutung ist die benutzte Lichtquelle. Je nach der untersuchten Substanz hat man sie passend zu wählen. Da ferner im Allgemeinen die Fluorescenz der Intensität des erregenden Lichtes proportional ist, so wird man diese möglichst zu steigern suchen. Liegt also die fluorescenzerregende Absorption im sichtbaren Spectrum, so bietet das Sonnenlicht die hellste Lichtquelle, wenn es auch sonst aus einer Reihe von Gründen unbequem zu benutzen ist. In zweiter Linie kommen dann das electrische Bogenlicht, die Nernstlampe und andere Lichtquellen in Betracht. Bei ihnen allen stösst man jedoch, sobald man monochromatische Erregung verwenden will, auf die Schwierigkeit, dass die Intensität des Lichtes zu gering wird, sobald man ein genügend reines Spectrum erzeugt. Wir haben schon bei Gelegenheit der Besprechung der Untersuchungen Woods dieses Punktes gedacht und auch erwähnt, dass es bisher kein Mittel giebt, um diese Schwierigkeit zu überwinden. In vielen Fällen wird man freilich monochromatische Lichtquellen anwenden können, falls nämlich gerade eine helle Linie eines Elementes an die gewünschte Stelle fällt. Dann können die Quarzlampen von Heräus, mit Quecksilber oder anderen Metallen gefüllt, oder auch Funken zwischen Metallelectroden, Geisslerröhren [1]) oder ein gewöhnlicher Bogen gute Dienste leisten. Bei Untersuchungen im Ultraviolett kann man nur die zuletzt genannten Lichtquellen verwenden. Auch Flammen können zur Erregung von Fluorescenz verwendet werden. In älterer Zeit sind zahl-

1) Schon bei den ersten Versuchen über Entladungen in gasverdünnten Räumen ist man auf die fluorescenz erregende Wirkung des von ihnen ausgesandten Lichtes aufmerksam geworden und hat dieselbe bei der Construction der bekannten Schauröhren verwendet. — Man hat sie dann vielfach zur Untersuchung von Fluorescenzerscheinungen benutzt. Wir nennen nur einige Proben.

G. Osann, Ueber die Erscheinungen der Fluorescenz mit Hinblick auf die der Phosphorescenz und die des electrischen Lichtes. Erdm. J. **66**. p. 87—102 (1855).

G. Osann, Einige Bemerkungen über Fluorescenz. Pogg. Ann. **94**. p. 640—642 (1858). Weitere Angaben aus älterer Zeit bei: F. J. Pisco, Die Fluorescenz des Lichtes, Wien. Carl Gerold 1861 p. 56—63. — E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, p. 233—257, p. 375—405, p. 508—538 (1872). — Dann hat Hagenbach mit Stickstoff und Wasserstoff gefüllte Geisslerröhren verwendet, die die gewöhnliche Form Geisslerscher Spectralröhren hatten, jedoch in der Höhe der Capillare mit einem Mantel versehen waren, in den die zu prüfende Flüssigkeit eingefüllt werden konnte. Die Erfolge bei Anwendung dieser Röhren waren jedoch nur gering. — Systematische Versuche mit Geisslerröhren macht: E. Habben, Ueber Fluorescenzspectren hervorgebracht durch das Licht Geisslerscher Röhren. Diss. 44. pp. 8°. Marburg 1891 bei O. Ehrhardt. Er prüft verschiedene Anordnungen der Röhren, die er aber alle entweder wegen des auftretenden falschen Lichtes oder wegen zu grosser Lichtschwäche unbrauchbar findet. Am Besten kommt er zum Ziel mit glatten, parallelepipedischen Flaschen, die unmittelbar vor den Spalt gesetzt werden, so dass der Spalt dicht an einer Kante der Flasche liegt. Unmittelbar neben die Flasche wird die erregende Röhre gestellt. Habben benutzt Röhren mit N, H, CO_2, Br, Cl, O und prüft sie bei zahlreichen Substanzen. Am Wirksamsten ist die N-Röhre, doch geht Habben ganz kritiklos vor, da er keine Rücksicht nimmt auf die spectrale Zusammensetzung des Lichtes seiner Röhren und die Absorption der untersuchten Flüssigkeit. Siehe auch R. Meyer, Chem. Ber. **31**. p. 510 (1898). Man vergl. auch die Angaben von Wood § 640.

reiche Angaben[1]) über die fluorescenzerregende Wirkung der verschiedenen Flammen gemacht worden. Dieselben sind indess werthlos, da die Beobachter niemals die spectrale Zusammensetzung des benutzten Lichtes untersucht haben und meist nur mit einer fluorescirenden Substanz von unbekannter Absorption arbeiteten. In neuerer Zeit sind kaum mehr Beobachtungen mit Flammen als Lichtquellen angestellt worden. Kommt es auf qualitative Untersuchungen an, so wird man im Allgemeinen zum Ziel gelangen, wenn man, nach vorheriger Untersuchung der Absorption, mit Hülfe einer Wellenlängentabelle, eines Spectralatlas und der oben bei der Fluorescenz des Natriumdampfes gemachten Angaben eine discontinuirliche Lichtquelle aussucht, die in der fraglichen Gegend stärkere Linien besitzt. Will man jedoch quantitativ untersuchen, so muss man das erregende Licht vorher noch spectral zerlegen. Dies kann entweder mit einem Spectralapparate oder einer Abart eines solchen, wie z. B. dem „monochromatischen Illuminator“ geschehen, wie er von der Firma Fuess geliefert wird.[2]) Oder man kann bei linienarmen Spectren — und dies liefert die grösste Helligkeit — vermittelst Prisma und Linse die Lichtquelle abbilden und jedes der entstehenden monochromatischen Bilder einzeln benutzen. Zweitens kann man auch absorbirende Medien verwenden, um bestimmte Theile des Spectrums abzusondern. Dies Verfahren ist in älterer Zeit fast ausschliesslich benutzt worden. Im Allgemeinen ist es jedoch wenig empfehlenswerth. Die Absorptionsstreifen von Flüssigkeiten und Gasen sind durchweg zu diffus. Ausserdem bedarf es stets noch einer besonderen Untersuchung, ob das durchgelassene Licht keine fremden Bestandtheile mehr enthält. Endlich ist der Gewinn an Helligkeit häufig ganz unbedeutend, sobald man genügend dicke Schichten zur Absorption verwendet. Wünscht man dennoch absorbirende Medien zu verwenden, so kann man sich zu ihrer Auswahl der Liste der Absorptionsspectren in Bd. III dieses

---

1) G. G. Stokes, On the change of refrangibility of light. Phil.Trans. 1852 I, p. 463—562, 1853, III, p. 385—386. Man vergl. oben § 586. — M. Faraday, Neuere Versuche über die innere Dispersion des Lichtes. Pogg. Ann. **89**. p. 627—628 (1853). Schwefel, in Sauerstoff verbrannt wirkt auf Chinin- und Aesculinlösung etc. — J. Plücker, Neue Beobachtungen über Fluorescenz. Verh. natur. Ver. Rheinland **17**. p. 17—18 (1860). Wirkung einer Kerzenflamme. — Fürst Salm-Horstmar, Einige Bemerkungen über epipolarisirtes Licht. Pogg. Ann. **88**. p. 175 (1853). — R. Böttger, Ueber die Fluorescenz des Kaliumplatincyanürs und die Benutzung des Lichtes von in Sauerstoff verbrennendem Schwefel oder Phosphor zur Erzeugung von Photographieen. Pogg. Ann. **95**. p. 176 (1855). — C. H. L. v. Babo und J. Müller, Die fluorescenzerregende Eigenschaft der Flamme des Schwefelkohlenstoffs. Pogg. Ann. **97**. p. 508—510 (1856). Stickoxydul wird mit Schwefelkohlenstoffdampf verbrannt. — Photographische Versuche. Pogg. Ann. **97**. p. 499—507 (1856). Schwefelkohlenstoffflamme, Beschreibung eines Brenners dafür. — F. J. Pisco, Die Fluorescenz des Lichtes, Wien 1861 bei Carl Gerold, p. 53—57. Angaben über zahlreiche, zum Theil unvollkommen mit Metallverbindungen gefärbte Flammen. — Schrötter, Fluorescenz und chemische Wirkung durch Magnesiumlicht. Erdm. J. **95**. p. 190—195 (1865). — J. J. Oppel, Ueber eine schon bei gewöhnlichem Gas- oder Lampenlicht sichtbar werdende Fluorescenz. Jahrb. Ver. Frankfurt 1863—1864 p. 38—39, p. 63—66.

2) Man vergl. oben § 640.

Werkes, ferner des demnächst erscheinenden Atlas der Absorptionsspectren von R. W. Wood und H. S. Uhler, bedienen. Für die Quecksilberlampe leisten die Filter Hartmanns gute Dienste.[1]) Die älteren Angaben über Strahlenfilter von Stokes, Pisco, Hagenbach etc. gestatten keine Anwendung, da es sich um Filter von unbekannter Zusammensetzung handelt.

In Bezug auf die Konstanz der Helligkeit des erregenden Lichtes hat man die gleichen Schwierigkeiten zu überwinden, die auch bei den photometrischen Messungen auftreten, und die schon in Bd. III besprochen worden sind. Da bisher nur die ersten Anfänge zu solchen Untersuchungen auf dem Gebiete der Fluorescenz vorliegen, so sind genauere Regeln nicht zu geben. —

Ist die Reinheit eines zur Erregung benutzten Spectrums wichtig, so hat man die von Helmholtz[2]) angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Wir werden auf die hierbei zu berücksichtigenden Fehlerquellen noch zurückkommen.

653. Da meistens Flüssigkeiten untersucht werden, so spielt weiter die Gestalt und die Stellung des verwendeten Gefässes eine Rolle. Im Ultraviolett muss man, wenn man nicht die freie Flüssigkeitsoberfläche benutzt, natürlich Quarzgefässe verwenden. Sonst kann man wie Lommel cylindrische Gefässe nehmen (Standflaschen), auf die man das erregende Licht streifend auffallen lässt. Wie wir noch sehen werden, ist bei dieser Anordnung die Helligkeit am grössten. Wird die freie Flüssigkeitsoberfläche beobachtet, so hat die Tiefe der in dem Gefässe befindlichen Flüssigkeitsschicht Einfluss auf die Zusammensetzung des Fluorescenzlichtes.

Stets wird man fremdes Licht nach Möglichkeit ausschliessen. Man hat zu diesem Zwecke verschiedene Formen von Schutzkästen angegeben und zum Theil auch mit besonderen Namen versehen.[3]) Es lohnt sich jedoch nicht sie zu beschreiben. Wände und Böden der benutzten Gefässe sind zu schwärzen (Belegen mit Sammt u. s. w.).

654. Je nach dem Zwecke der Untersuchung ist die Anordnung der Versuche verschieden. Wenn es sich darum handelt, nur die Anwesenheit von Fluorescenz festzustellen, so genügt es in vielen Fällen, mittelst einer Linse einen intensiven Lichtkegel auf die zu prüfende Substanz oder Flüssigkeit zu

---

1) J. Hartmann, Eine Reihe von Filtern zur Erzeugung von homogenem Licht. Zs. wiss. Photogr. **1**. p. 259—262 (1905).

2) H. v. Helmholtz, Handbuch der physiologischen Optik, zweite Aufl. Hamburg 1896 p. 296, p. 299.

3) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen 23° pp. 8, Wien und Olmütz bei E. Holtzer 1858, p. 104. — G. Osann, Ueber die Erscheinungen der Fluorescenz mit Hinblick auf die der Phosphorescenz und die des electrischen Lichtes. Erdm. J. **66**. p. 87—102 (1855). — Fürst Salm-Horstmar, Beobachtungen über Fluorescenz. Pogg. Ann. **98**. p. 343-345 (1856). — E. Hagenbach, Untersuchungen über die optischen Eigenschaften des Blattgrüns. Pogg. Ann. **141**. p. 245—275 (1869). — Giordano, Il fluoroscopio o nuovo strumento per istudiare la fluorescenza. Rend. della soc. Reale de Napoli **9**. p. 211—214 (1870). Man sehe auch 2).

concentriren. Man lässt den Brennpunkt möglichst nahe an die Oberfläche fallen so, dass die zwischen dem Auge und der zu prüfenden Flüssigkeitsstelle befindliche Flüssigkeits- oder Substanzschicht möglichst dünn ist. Oder man lässt den Lichtkegel auf eine die Flüssigkeitsschicht enthaltende Flasche streifend auffallen. Aufleuchten der Flüssigkeit deutet auf Fluorescenz. (Ueber Fehlerquellen siehe unten.) Da häufig das blaue oder violette Licht besonders wirksam ist, so kommt man in den meisten Fällen zum Ziele, wenn man Licht zur Erregung verwendet, das durch eine Lösung von Kupferoxydammoniak gegangen ist, oder wenn man das Licht eines Magnesiumfunkens verwendet.

Empfindlicher ist die Methode der complementär absorbirenden Medien.[1]) Man sucht sich zwei absorbirende Medien aus, von denen das eine einen gewissen Theil des Spectrums durchlässt, das andere den gleichen Theil absorbirt. Durch das erstgenannte Medium beleuchtet man die zu prüfende Substanz in der schon beschriebenen Weise. Durch das zweite Medium beobachtet man. Wenn nun die betreffende Substanz bei Belichtung zu sehen ist, so ist Fluorescenz aufgetreten, da eine Aenderung der Brechbarkeit stattgefunden hat. Näheres hierüber findet man bei Stokes; zahlreiche Substanzen von jedoch nicht genau definirter Zusammensetzung führt Pisco an.[2]) Eine Abart dieses Verfahrens besteht darin, statt der Absorption Totalreflection zu benutzen.[3]) Setzt man zwei rechtwinklige Crownglasprismen mit ihren Hypotenusenflächen aneinander und lässt nahezu paralleles Licht durchfallen, so kann man durch Drehen der Prismen um eine den Kanten parallele Achse bewirken, dass das Spectrum des einfallenden Lichtes vom oberen Ende bis zu einer gewissen Grenze abgeschnitten wird. Durch dieses erste Prisma belichtet man. Man beobachtet durch ein zweites Prismenpaar aus Flintglas, zwischen dessen Hypotenusenflächen man etwas Cassiaöl gebracht hat. Durch Drehen dieses zweiten Doppelprismas kann man das Spectrum vom unteren Ende bis zu jeder beliebigen Stelle abschneiden. Aufleuchten der Flüssigkeit beweist wieder das Vorhandensein von Fluorescenz. Die Empfindlichkeit der Probe wird erhöht, wenn man die zu prüfende Flüssigkeit oder den zu prüfenden Körper statt auf schwarzen Untergrund auf eine weisse Porzellanplatte stellt. Da das zweite Absorptionsmittel resp. Prisma immer noch etwas Licht durchlässt, so tritt die Fluorescenz als Erhöhung der Helligkeit, resp. Farbwechsel gegen den Untergrund besonders deutlich hervor. Die Porzellantafel muss vorher

---

1) Man sehe § 586 im historischen Theil.

2) F. J. Pisco, Die Fluorescenz des Lichtes etc. Wien 1861 p. 41. — Es seien für Demonstrationsversuche mit Körpern, die im ultravioletten, violetten, und blauen Licht fluoresciren, genannt, wobei 1 das erste, 2 das zweite Medium auf dem Wege des Lichtes bezeichnet: 1. Manganglas 2. schwach gebranntes Silberglas (gelb). — 1. Ammoniakalische Kupfersulfatlösung, 2. Silberglas, wie oben. — 1. Kobaltglas. 2. Silberglas, wie oben. — 1. Kupfernitratlösung. 2. hellrothes oder orangefarbenes Kupferglas.

3) J. Brauner, Versuche über Fluorescenz, Wien. Anz. 1877, Nr. 19, p. 178.

auf Abwesenheit starker Phosphorescenz untersucht werden. Es ist selbstverständlich, dass auch die weiterhin zu nennenden Verfahren zur Beobachtung von Fluorescenzerscheinungen zum qualitativen Nachweis derselben benutzt werden können. Da jedoch die Intensität des erregenden Lichtes in allen Fällen geringer ist, so sind die erstgenannten Proben weit empfindlicher. — Unter Benutzung der Thatsache, dass das Fluorescenzlicht stets unpolarisirt ist (ausgenommen bei anisotropen Körpern), lassen sich weitere Verfahren angeben, die zur Auffindung von Fluorescenz dienen können; allein auch sie besitzen nicht genügende Vorzüge vor dem zuerst genannten einfachen Verfahren und leiden dazu unter dem Nachtheil, dass nur die Hälfte des einfallenden Lichtes ausgenutzt wird.

655. Wenn man die Fluorescenzerscheinungen genauer untersuchen will, so ist es nothwendig, sowohl das erregende Licht wie das erregte spectral zu zerlegen. Man hat dabei verschieden zu verfahren, je nachdem man mit einzelnen bestimmten erregenden Stücken des Spectrums arbeiten oder die Wirkung des ganzen Spectrums auf einmal untersuchen will.

Im ersten Falle erzeugt man mittelst eines Spectralapparates oder eines oder mehrerer Prismen in der schon angegebenen Weise ein möglichst reines Spectrum, aus welchem mittelst eines Spaltes ein Stück ausgeschnitten wird. Die verschiedenen hierbei von den einzelnen Beobachtern benutzten Anordnungen sind bereits im historischen Abschnitt erwähnt worden. Bei Verwendung von Sonnenlicht benutzt man am besten eine Combination von Hohlspiegeln, wie Wesendonck, oder man lässt das vom Heliostaten kommende Licht zuerst auf einen Spalt, dann auf die Prismen, dann auf die abbildende Linse fallen. In der Wand des Dunkelkastens, in dem man beobachtet, befindet sich ein Spalt.Man passt die Dimensionen so ab, dass das reelle Spectrum auf der Wand des Kastens erzeugt wird. Drehen des Prismas oder Verschieben des Spaltes schneidet verschiedene Theile des Spectrums aus. Innerhalb des Kastens befindet sich eine Linse, die entweder auf die freie Oberfläche der Flüssigkeit oder auf die die Flüssigkeit enthaltende Flasche ein reelles Bild des Spaltes in der Kastenwand wirft. Die Anordnung ist so zu treffen, dass das Licht unmittelbar von der Linse auf die Flüssigkeit gelangt, totalreflectirende Prismen oder sonstige die Lichtstrahlen ablenkende Mittel sind zu vermeiden. Um die Farbe des erregten Lichts mit der des erregenden vergleichen zu können, legt man in die gleiche Höhe wie die Flüssigkeitsoberfläche einen Streifen weissen Porzellans, oder man klebt auf die die Flüssigkeit enthaltenden Flaschen ein Stückchen weisses Papier. Beobachtet man nun die Flüssigkeit durch ein Spectroscop oder auch nur durch ein Prisma, so sieht man nebeneinander die Spectra des erregenden und des erregten Lichtes (Fig. 98 auf p. 882 veranschaulicht das Bild).

656. Will man photometrische Untersuchungen machen, so empfiehlt es sich, einen Spectralapparat (kurzer Spalt!) zur Zerlegung des erregenden Lichtes zu verwenden. Das von ihm kommende Licht fällt durch einen Spalt (ge-

krümmt!) auf die in einem Glas- oder Quarzgefäss befindliche Flüssigkeit. Man beobachtet senkrecht zur Richtung der einfallenden Strahlen, und zwar befindet sich der Spalt des Photometers unmittelbar an dem Flüssigkeitsgefässe in der Art, wie Fig. 112 es andeutet. Als Lichtquelle empfiehlt sich in diesem Falle ihrer Constanz wegen die Nernstlampe. Bei diesem wie bei dem zuerst genannten Verfahren ist es nöthig, mit dem Spectroscop so nahe an die fluorescirende Flüssigkeit heranzugehen, dass die ganze Collimatorlinse resp. das Prisma von dem Fluorescenzlichte erfüllt ist (man vergleiche weiter unten).

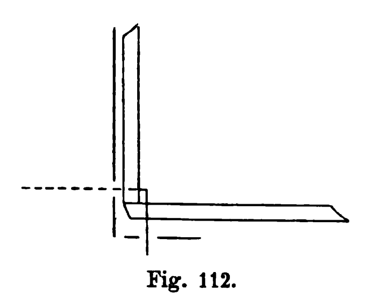


Fig. 112.

657. Eine andere Beobachtungsmethode beruht auf der Anwendung des fluorescirenden Oculars.[1]) Es ist bei ihr wesentlich, dass die untersuchte Flüssigkeit in möglichst dünner Schicht benutzt wird. Man verwendet ein Spectrometer mit einem Vierordt'schen Ocularspalt. An die Stelle des Fadenkreuzes bringt man eine etwa 1—2 mm dicke, aus Deckgläsern gekittete Zelle, deren obere Hälfte mit einem Mattglas bedeckt ist, und in die man die zu untersuchende Flüssigkeit füllt. Nachdem man so eingestellt hat, dass das Spectrum auf der fluorescirenden Schicht scharf erscheint, verengert man den Ocularspalt. Es entsteht so eine aus ziemlich homogenem Lichte bestehende Linie, die zur Hälfte auf das mattirte Glas, zur Hälfte auf die Flüssigkeit fällt. Unter einem Winkel von ungefähr 60° wird mittelst eines lichtstarken kleinen Spectroscopes à vision directe beobachtet. Man sieht so das gleiche Bild wie bei der oben beschriebenen Methode von Hagenbach. Ein Nachtheil des Verfahrens ist die in der Flüssigkeitsschicht stattfindende Absorption. Dieselbe würde sich jedoch durch Beobachtung von der entgegengesetzten Seite leicht beseitigen lassen.

658. Lässt man auf eine fluorescirende Flüssigkeit von oben ein Spectrum auffallen und beobachtet unmittelbar in der Nähe einer der Gefässwände senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichtes, so giebt, wie schon Stokes bemerkt hat, die verschiedene Tiefe, in die das Fluorescenzlicht eindringt, und seine verschiedene Helligkeit an verschiedenen Stellen des erregenden Spectrums ein Maass für die Vertheilung der fluorescenzerregenden Wirkungen über die einzelnen Farben.[2]) Besser erkennt man dies mit Hülfe der Methode der gekreuzten Spectren. Man entwirft auf der zu untersuchenden Substanz oder Flüssigkeitsoberfläche ein möglichst helles lineares Spectrum und betrachtet dies durch ein Prisma oder einen Spectralapparat, dessen

1) O. Lubarsch, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874). — Wiedem. Ann. **6**. p. 248—267 (1879). Dazu E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **159**. p. 514 —536 (1876). — Theorie der Absorption und Fluorescenz. Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878).

2) Der Versuch ist häufig beschrieben, Abbildungen gibt z. B. H. Morton, Fluorescent relations of chrysene and pyrene. Chem. News **31**. p. 35—36, 45—46 (1875).

Dispersionsrichtung senkrecht steht auf der Längsrichtung des linearen Spectrums. Dabei wird dieses in eine schräge, gekrümmte Linie ausgezogen, in welcher bei Anwendung von Sonnenlicht die Fraunhofer'schen Linien noch zu erkennen sind. In Richtung dieser letzteren wird das zu jedem Punkte des primären Spectrums gehörige Fluorescenzlicht spectral ausgebreitet. Fig. 113 giebt eine Vorstellung von dem Aussehen der Erscheinung. Das blaue Ende des primären Spectrums befindet sich oben. Das zweite Prisma hat seine brechende Kante in der Richtung von oben nach unten gehabt. Eine Abweichung von der Stokes'schen Regel sollte sich dadurch zeigen, dass Theile des Fluorescenzspectrums rechts neben das primäre Spectrum fallen. In Wahrheit ist die Methode der gekreuzten Prismen jedoch zu dieser Unterscheidung nicht empfindlich genug.[1]) Dagegen gestattet sie mit einem Blicke die Stellen maximaler fluorescenzerregender Wirkung im Spectrum und die Zusammensetzung des zu jeder Spectralstelle gehörigen Fluorescenzlichtes zu erkennen. Der schwache Punkt dieser Methode ist die Schwierigkeit, ein lineares Spectrum von der notwendigen geringen Längsausdehnung bei gleichzeitiger Reinheit zu erzeugen, und dass man an den Stellen, wo das secundäre Spectrum an das primäre stösst, nichts beobachten kann. Bei Verwendung discontinuirlicher Erregerspectren würden sich die Verhältnisse wahrscheinlich günstiger gestalten.

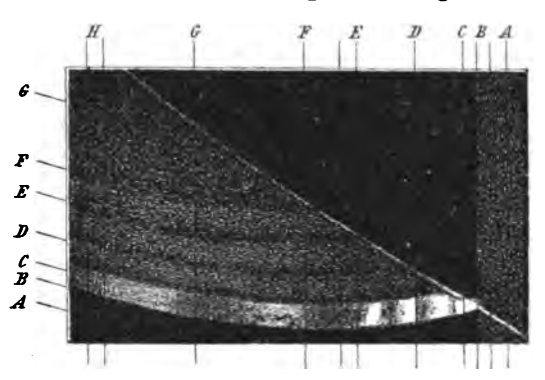


Fig. 113.

Wo bei Untersuchung specieller Fragen, z. B. der Krystallfluorescenz, besondere Hülfsmittel verwendet werden, soll dies an der betreffenden Stelle bemerkt werden.

659. Die Fehlerquellen bei der Beobachtung von Fluorescenzerscheinungen sind mannigfach. Zuerst sei der Einfluss der Trübung der untersuchten Medien genannt, der, wie aus den Untersuchungen von Spring bekannt ist, nur mit Aufwand besonderer Vorsichtsmaassregeln eliminirt werden kann. In dem vorliegenden Falle kann er Fluorescenz vortäuschen und vorhandene fälschen. Schon Stokes hat dies bemerkt[2]), und er hat auch schon das Criterium angegeben, mit dessen Hülfe man die „falsche Fluorescenz" erkennen kann. Wie nämlich Stokes gefunden hat, und wie es später von Lallemand, Soret, Sohncke und anderen bestätigt worden ist, ist das

1) Weitere Zeichnungen findet man bei V. Pierre, Beiträge zur genaueren Kenntniss der Gesetze der Fluorescenzerscheinungen. Wien. Ber. **53.** (3) p. 704–727 (1868). — E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872). — O. Lubarsch, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **153**. p. 420–440 (1874).

2) Man vergl. § 586 des historischen Abschnittes.

echte Fluorescenzlicht bei isotropen Körpern stets und besonders auch dann unpolarisirt, wenn das erregende Licht polarisirt ist. Im Gegensatz dazu ist das diffundirte Licht stets theilweise polarisirt.[1]) Es hält daher nicht schwer, diese beiden Arten Licht von einander zu unterscheiden, zumal wenn man noch das Criterium zu Hülfe nimmt, das in der veränderten Brechbarkeit des erregten Lichtes gegenüber dem erregenden liegt. Etwas schwieriger ist die Unterscheidung bei der Krystallfluorescenz. Wir werden noch darauf zurückkommen.

Eine zweite Fehlerquelle liegt in der Fluorescenz und Phosphorescenz etwa benutzter Gefässe. Sie ist besonders bei Verwendung starker ultravioletter Lichtquellen zu berücksichtigen.

Eine dritte und sehr wesentliche Fehlerquelle liegt in der Unreinheit des zur Erregung benutzten spectral zerlegten Lichtes. Diese Unreinheit kann sowohl von der zur Zerlegung benutzten spectralen Anordnung wie von Nebenumständen herrühren. In die erste Kategorie sind zu zählen: Spaltbreite und ungenügende auflösende Kraft der dispergirenden Apparate. In die zweite, Diffusion und Reflexion des Lichtes an den Prismen und Linsen der verwendeten Apparate sowie Reflexion an den Wänden der Gefässe und der Oberfläche der untersuchten Flüssigkeit. Da es sich meist um verhältnismässig lichtschwache Fluorescenzspectra handelt und diese dazu noch continuirlichen Character besitzen, also proportional der verwendeten Dispersion geschwächt werden, so ist man auf die Benutzung geringer auflösender Kraft bei der Beobachtung angewiesen. So gewinnen die genannten Fehlerquellen erhöhte Bedeutung vor allem, wenn es sich darum handelt, die spectrale Zusammensetzung des erregten Lichtes festzustellen. Im historischen Theile ist ausführlich auf die Rolle eingegangen, die diese Umstände bei dem Streit um die Gültigkeit der Stokes'schen Regel gespielt haben. Die Schwierigkeit ist hier im Grunde dieselbe, wie bei den photometrischen Messungen, und man hat dieselben Vorsichtsmaassregeln anzuwenden. Diese werden von Fall zu Fall verschieden sein. Da sich, wie die Discussion über die Stokes'sche Regel gezeigt hat, die Fehler durch falsches Licht nicht vollständig vermeiden lassen, so gilt es, in jedem einzelnen Falle durch besondere Controllversuche den möglichen Einfluss falschen Lichtes festzustellen.

660. Schon Stokes[2]) hat sich mit der Verwendbarkeit der Fluorescenz zur Sichtbarmachung des Strahlenweges bei optischen Versuchen beschäftigt. Diese Versuche sind dann vielfach variirt worden und bilden an sich zugleich Demonstrationsversuche für Fluorescenz. Ausserdem sind die qualitativen oben genannten Methoden, insbesondere diejenigen der complementär absorbirenden Medien zu Demonstrationszwecken geeignet. Eine Modification

1) Man vergl. hierzu auch, R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, 185 pp. 8°. Jena, G. Fischer 1905. p. 91ff.

2) Man vergl. § 586 im historischen Theil.

derselben beschreibt H. Lehmann[1]. Derselbe combinirt Doppelfilter aus einem nicht fluorescirenden und einem fluorescirenden Farbstoff, die, von verschiedenen Seiten betrachtet, verschiedene Farbe und verschiedene Absorptionspectra zeigen. Das absorbirende, nicht fluorescirende Filter muss so gewählt sein, dass es die Strahlen durchlässt, die das zweite Filter zur Fluorescenz erregen, ausserdem aber an der Stelle des Fluorescenzstreifens des zweiten einen Absorptionsstreifen besitzt. Die Farbstoffe werden gelöst in Reagenzgläser oder besser in Cüvetten gefüllt, die man hinter einander stellt. Bequemer noch sind die Trockenfilter, von denen wieder die Lackfilter besser sind als die Collodion- oder Gelatinefilter, weil die Lackschicht mehr Farbe aufnimmt als die anderen. Wirksam ist z. B. eine Combination der folgenden drei Filter, wobei die Concentration so zu wählen ist, dass die angegebene Absorption eintritt.

	Farbstoff	Absorption
1. Filter	Brillantgrün	$B \frac{1}{2} C - D \frac{1}{2} E$, $F \frac{1}{2} G$ — Ultraviolett
2. Filter	Rhodamin	$D - b \frac{1}{2} F$
3. Filter	Auramin	$b \frac{3}{4} F$ — Ultraviolett

Das erste Filter lässt Grün durch, das in dem zweiten Filter orangerothe Fluorescenz erregt. Das dritte Filter lässt das rothe Licht durch, absorbirt aber das überflüssige Blau. Blickt man mit dem Auge erst in der einen, dann in der anderen Richtung durch die Filter, so sieht man nahezu Complementärfarben, besonders in den Schattenpartien der betrachteten Gegenstände. Beobachtet man von der Auraminseite her durch ein Taschenspectroscop, so sieht man drei helle Streifen bei $A \, 1/2 \, B - B \, 1/2 \, C$, $C \, 1/2 \, D - D$, und $b \, 1/2 \, F - b \, 3/4 \, F$, von denen der mittelste der hellste ist, keine Fraunhofer'schen Linien aufweist und dem Rhodamin angehört. Kehrt man das Filter um, so verschwindet der orangerothe Fluorescenzstreifen, und nur die beiden anderen bleiben übrig. Der Versuch lässt sich auch objectiv demonstriren, wenn man mittelst eines schwach dispergirenden Prismas ein Spectrum projicirt und das Filter vor den Spalt bringt. — Warlich[2]) bietet mit seiner Anordnung nichts Neues. — Endlich sind die Versuche, die zur Demonstration des ultravioletten Lichtes dienen, zugleich als Demonstrationsversuche für Fluorescenz zu nennen. Besonders auffällig ist der Versuch mit dem Wood'schen Filter[3]), das nur in

1) H. Lehmann, Zur Demonstration der Fluorescenz. Drudes Ann. **9**. p. 964—966 (1902).

2) R. W. Wood, On screens transparent only to ultraviolet light and their use in spectrum photography. Phil. Mag. (6) **5**. p. 257—258 (1903). — Physic. Zs. **4**. p. 337—338 (1902—03). — Kobaltglas und Gelatineschichten gefärbt mit Nitrosodimethylanilin und grünes Glas. — Hierzu auch D. A. Goldhammer, Ueber die Strahlenfilter für das ultraviolette Licht. Physic. Zs. **4**. p. 413—414 (1902-03). — $Ni\,SO_4$ und $Co\,SO_4$ combinirt mit Hoffmanns Violett.

3) H. Warlich, Objective Darstellung der Fluorescenzfarben. Zs. f. Unterricht **13**. p. 157 (1900).

directem Sonnenlicht Spuren von Durchlässigkeit zeigt. Dagegen erregt das von ihm durchgelassene ultraviolette Licht eine Reihe von fluorescirenden Körpern, insbesondere auch die Platindoppelsalze zu intensiver Fluorescenz. Es genügt dazu, mittelst einer Linse das Licht einer Bogenlampe durch den Schirm auf die betr. Substanz zu concentriren.

2. Die Fluorescenzspectra.

a) Allgemeiner Character und Bedingungen der Fluorescenz. Graphische Darstellung.

661. Im historischen Theile haben wir gesehen, welche Schwierigkeiten es den ersten Beobachtern gemacht hat, zu erkennen, dass es sich bei der Fluorescenz um eine Emission handelt. Erst Stokes hat diese Fundamentalthatsache klar erkannt. In der That trägt das Fluorescenzlicht in allen Fällen den gleichen Character, wie das von glühenden Körpern oder leuchtenden Gasen ausgestrahlte Licht. Es senden daher alle fluorescirenden Theile eines Körpers unabhänig von der Natur des erregenden Lichtes incohärente Strahlen aus. Man kann dies leicht durch einen von Voigt[1]) angegebenen Versuch beweisen. Mit Hülfe eines Fresnel'schen Biprismas erzeugt man in der gewöhnlichen Weise violette Interferenzstreifen. Schaltet man nun vor das Biprisma eine fluorescirende Schicht, so wird zwar das Gesichtsfeld aufgehellt, allein die Fransen verschwinden, als Beweis, dass das Licht jetzt nicht mehr cohärent ist. Weiter ist das Fluorescenzlicht bei allen isotropen Körpern unpolarisirt, wie bereits erwähnt worden ist[2]), und wie Brewster, Stokes und besonders Sohncke[3]) nachgewiesen haben. Allerdings ist dem Fluorescenzlicht fast immer eine gewisse Menge diffundirten Lichtes beigemengt, die polarisirt ist; ferner ist der Winkel zu berücksichtigen, unter dem man beobachtet; je grösser derselbe ist, um so grösser ist auch, wie Millikan[4]) zeigt, der Bruchtheil des Fluorescenzlichtes, der infolge der Brechung beim Austritt aus Flüssigkeit oder dem festen Körper theilweise polarisirt wird. Auch diese Erscheinung steht in völliger Analogie zu den Beobachtungen an glühenden festen Körpern, bei denen bekanntlich gleichfalls unter grösseren Emissionswinkeln theilweise polarisirtes Licht ausgesendet wird. Besonders beweisend für die Unabhängigkeit der Emission fluorescirender Körper von der Beschaffenheit des einfallenden Lichtes sind ferner die von den gleichen Beobachtern angestellten Versuche, bei welchen polarisiertes Licht zur Erregung verwendet wird. Das Fluorescenzlicht ist dann unabhängig von der Richtung der Polarisationsebene des erregenden Lichtes unpolarisirt.

---

1) W. Voigt, Zur Theorie der Fluorescenzerscheinungen. Arch. Néerl. Soc. Holl. (2) 6. p. 252—266 (1901).

2) Siehe § 689.

3) L. Sohncke, Polarisirte Fluorescenz, ein Beitrag zur kinetischen Energie fester Körper. Wiedem. Ann. 58. p. 416—454 (1896) — Münch. Ber. 1896. p. 75—102.

4) R. A. Millikan, A study of the polarisation of the light, emitted by incandescent solid and liquid surfaces. Phys. Rev. 3. p. 81—99, p. 177—192 (1895).

662. Eine zweite Fundamentseigenschaft des Fluorescenzlichtes besteht darin, dass sich sein Spectrum aus einer mehr oder minder grossen Anzahl von Banden zusammensetzt. Jede der Banden besteht aus einem Stücke eines continuirlichen Spectrums, dessen Intensitätsverlauf ein gesetzmässiger zu sein scheint. Die einer Bande angehörenden Strahlen tragen den Character des weissen Lichtes. Es würde interessant sein festzustellen, ob in den Fluorescenzbanden, ähnlich wie in den Absorptionsbanden der Bandenabsorption zeigenden Körper, von Substanz zu Substanz und von Streifen zu Streifen verschiedene Intensitätscurven gelten, oder ob sich gemeinsame Regeln aufstellen lassen. Nach den wenigen Messungen, die bisher vorliegen, lässt sich die Frage nicht entscheiden. Eine grosse Zahl von Gründen, besonders auch die Aehnlichkeit in den Beziehungen zur chemischen Constitution, sprechen für eine weitgehende Analogie mit den Absorptionsstreifen. Allein auf der anderen Seite versagt hier die Kirchhoff'sche Regel, so dass man a priori die zweite Möglichkeit zugeben muss. Auf die wichtige Frage, ob die Intensitätsvertheilung in den einzelnen Banden eines Fluorescenzspectrums von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig ist, wird noch genauer einzugehen sein.

Ueber die Zahl der in einem Fluorescenzspectrum auftretenden Banden lässt sich allgemein nichts aussagen. Es giebt Fluorescenzspectren mit einer einzigen, aber auch mit einer grösseren Zahl von Banden. In älterer Zeit [1]) hat man danach häufig die Fluorescenz als einfache oder zusammengesetzte, in Specialfällen auch als Doppelfluorescenz unterschieden. Es ist vielfach die Hypothese ausgesprochen worden, dass nur die Körper mit einer Fluorescenzbande, also mit „einfacher" Fluorescenz, einfache Körper darstellten, die übrigen jedoch Gemische mehrerer Körper seien. Wenn sich nun allerdings auch in einer Reihe von Fällen diese Hypothese bestätigt hat, so giebt es doch wieder andere Fälle von Fluorescenz, wo man kaum ohne kühne Hypothesen die Existenz mehrerer Körper annehmen kann, wie z. B. bei den Uransalzen, wie auch schon früher im Kapitel Phosphorescenz betont worden ist. Dazu ist nicht immer eine sichere Entscheidung möglich, ob es sich um einfache oder mehrfache Fluorescenz handelt. Hagenbach hat wiederholt hervorgehoben [2]), dass man zwischen Fluorescenzstreifen, die ein schwaches Minimum zeigen, und zwischen Doppelstreifen unterscheiden müsse. Die ersteren seien als einfache Streifen zu zählen. Man wird daher im Allgemeinen richtig gehen, wenn man annimmt, dass ein Körper, der mehrere getrennte Fluorescenzstreifen besitzt, ein Gemenge aus zwei fluorescirenden Substanzen sei. Doch gilt die Regel nicht allgemein.

663. Die spectrale Ausdehnung der Fluorescenzbanden kann, gerade so, wie dies von den Absorptionsstreifen bekannt ist, ausserordentlich verschieden

---

1) Man vergl. weiter unten.

2) E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257 375—405, 508—538 (1872).

sein. Emissionsbanden von der Schärfe der Absorptionsstreifen der seltenen Erden sind bisher an Flüssigkeiten noch nicht nachgewiesen worden. Es würde interessant sein, von diesem Gesichtspunkt die Fluorescenz der Lösungen erneut zu untersuchen, an denen Soret[1]) Versuche angestellt hat. Aehnlich wie die Absorptionsstreifen können auch die Fluorescenzbanden in den verschiedensten Theilen des Spectrums liegen. Sie fallen meistens in den Bereich der sichtbaren Strahlen, sind aber auch im Ultraviolett nachgewiesen[2]). Dagegen ist es bisher nicht geglückt, Fluorescenzbanden im Ultraroth zu finden, trotz verschiedener zu diesem Zwecke unternommener Versuche[3]). Ob diese Thatsache irgend eine principielle Bedeutung hat, lässt sich nicht entscheiden, da die älteren Versuche zu roh waren, um als beweisend gelten zu können, da ferner in neuerer Zeit keine ausgedehnteren Proben mit empfindlichen Methoden mehr gemacht worden sind, und da endlich der Nachweis mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft sein würde. Wenn man die Fluorescenz in volle Analogie zu den Absorptionsbanden setzt, so hält es schwer, einzusehen, warum die langen Wellen in den Fluorescenzspectren fehlen sollen. Anders dagegen, wenn man dies nicht thut. Vielleicht lassen sich die Vorstellungen Drudes[4]) hier heranziehen.

664. Bei Beurteilung des Bereiches, innerhalb dessen Fluorescenz nachgewiesen ist, muss man auch die Versuche mit Röntgenstrahlen heranziehen, über welche in Kap. V eingehend berichtet worden ist. Sieht man nämlich die Röntgenstrahlen als eine unregelmässige Folge von Impulsen an, die in ihrem Character dem weissen Lichte entsprechen, so kann man ihre Wirkung zu derjenigen des weissen Lichtes in Parallele setzen. Nun sind in der That an einer Reihe von festen Körpern, die gewöhnliche Fluorescenz zeigen, auch Fluorescenzerscheinungen unter Einwirkung von Röntgenstrahlen beobachtet worden und zwar bis fast an die Grenze des von Luft noch durchgelassenen ultravioletten Spectrums. Von dieser Ueberlegung ausgehend hat Schuhknecht[5]) Versuche darüber angestellt, ob es möglich sei, durch Röntgenstrahlen fluorescirende und phosphorescirende Körper zur Emission von so kurzwelligen Strahlen anzuregen, dass dieselben noch jenseits der Schumann-

---

1) J. L. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultraviolets par divers substances. Arch. sc. phys. et nat. (3) **4**. p. 261–294 (1880).

2) J. Stark und E. Meyer, Beobachtungen über die Fluorescenz von Benzolderivaten Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).

3) V. Pierre, Ueber die durch Fluorescenz hervorgerufene Wärmestrahlung. Pogg. Ann. **128**. p. 621—628 (1866). — E. Becquerel, La lumière, Paris 1867, Bd. I. p. 403. — Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Ann. chim. phys. (3) **55**. p. 1—119 (1859). — B. Donath, Bolometrische Untersuchungen über Absorptionsspectra fluorescirender Substanzen und ätherischer Oele. Wiedem. Ann. **58**. p. 606—662 (1896).

4) P. Drude, Optische Eigenschaften und Electronentheorie. Drudes Ann. **14**. p. 677 —725, p. 936—961 (1904).

5) P. Schuhknecht, Untersuchungen über ultraviolette Fluorescenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen, Diss. 39 pp. 8⁰ Leipzig 1905 bei E. Porzig.

strahlen fallen. Er hat sich jedoch dabei eines lufthaltigen Apparates und gewöhnlicher Trockenplatten bedient, deren Gelatine bekanntlich die Schumannstrahlen absorbirt. Trotzdem hoffte er, möglicherweise ein positives Resultat zu erzielen, für den Fall, dass die Strahlen noch jenseits des unterhalb 1800 beginnenden Absorptionsstreifens der Luft gefallen wären. Seine Versuche hatten indes ein durchaus negatives Ergebniss. Es kann dies bei der genannten Versuchsanordnung nicht überraschen, da einmal schon die im Sichtbaren hervorgerufenen Fluorescenzeffecte äusserst schwach waren, weiter aber zu der Absorption der Luft, über deren spectrale Ausdehnung man nichts weiss, noch die Absorption in der photographischen Schicht und die Absorption in den benutzten Flussspath-Linsen und Prismen hinzukommt, die gerade etwa an der unteren Grenze des bis jetzt bekannten Spectrums einsetzt ($\lambda = 1250$). Ausserdem ist zu bedenken, dass bei kleinen Wellen die diffuse Zerstreuung an den Luftmoleceln nach Rayleigh, Kelvin u. a. sehr schnell zunimmt, so dass allein schon aus diesem Grunde die meisten Körper für sehr kurzwelliges Licht ein grosses, scheinbares Absorptionsvermögen besitzen müssen.

665. In noch höherem Maasse, wie es bei den Absorptionsspectren der Fall ist, hängt die Zusammensetzung und der Intensitätsverlauf eines Fluorescenzspectrums von den Bedingungen des Versuches ab, wenn auch noch nicht, wie bei den Linienemissionsspectren und bei der Linienfluorescenz, ein völliger Wechsel in dem Character des Fluorescenzspectrums beobachtet worden ist. Wir wollen eine vorläufige Besprechung der verschiedenen Variabeln voranschicken, ehe wir uns den Einzelheiten ihres Einflusses zuwenden.

In erster Linie hängt das Auftreten und die Beschaffenheit der Fluorescenz von der chemischen Natur des untersuchten — meist gelösten — Körpers ab. Die Beziehungen zwischen der Constitution der Körper und ihrer Fluorescenz bilden daher, ähnlich wie bei den Absorptionserscheinungen, ein wichtiges Untersuchungsgebiet. Ausser dem gelösten Körper hat ferner auch, wie schon die ersten Beobachter bemerkt haben, das Lösungsmittel einen grossen Einfluss auf die Fluorescenz. Es bestimmt nicht nur in vielen Fällen die Intensität der Fluorescenz, resp. ihr Auftreten, sondern es entscheidet häufig auch über die Farbe des Fluorescenzlichtes, sei es, dass in verschiedenen Lösungsmitteln eine Verschiebung der Fluorescenzbanden eintritt, sei es, dass sich der ganze Aufbau des Fluorescenzspectrums ändert. Dabei können wieder, ebenso wie bei den Absorptionserscheinungen, die verschiedensten Complicationen auftreten, je nachdem die Beeinflussung der Fluorescenz von einer Aenderung der Dissociation, oder von mehr oder minder ausgesprochenen chemischen Einflüssen herrührt. Wir wollen diese beiden zuerst genannten mehr chemischen Variablen zuletzt behandeln und uns zuerst den mehr physikalischen Bedingungen der Fluorescenz zuwenden. Diese sind mannigfaltiger Art. Dass das Auftreten von Fluorescenz an gleichzeitig stattfindende Absorption gebunden ist, hat schon Stokes klar erkannt. Es folgt dies aus dem Gesetz von der Erhaltung der Energie, wenn freilich auch nicht so unmittelbar

und zwingend, wie man es meist hinzustellen pflegt, da es zu dem genannten Schlusse noch des Nachweises der Proportionalität zwischen Fluorescenz und Absorption bedarf, um Auslösungsvorgänge auszuschliessen. Die Absorption des Lösungsmittels und der gelösten Substanz wirken nun combinirt und zwar in doppelter Weise. Da nämlich die Absorptionsbanden der gelösten Substanz in fluorescenzerregende und in fluorescenzunfähige zerfallen, so wird das von den fluorescenzfähigen Absorptionsbanden erregte Spectrum stets von den übrigen Absorptionsbanden modificirt, wenn in seinen Bereich Banden fallen; dies findet aber fast in allen Fällen statt. Hierzu kommt noch der freilich nicht unbestrittene Umstand, dass die Absorption ihrerseits von der Fluorescenz beeinflusst wird und bei Belichtung mit activem Lichte eine andere ist wie zuvor. Man beobachtet also niemals ein reines Fluorescenzspectrum, sondern muss stets noch auf den Einfluss der Absorption Rücksicht nehmen, der um so grösser ist, je dicker die fluorescirende Schicht, je grösser die Concentration, und je dicker die Flüssigkeitsschicht ist, durch die hindurch man den fluorescirenden Theil der Flüssigkeit beobachtet. Bei der Mannigfaltigkeit der die Absorption bedingenden Einflüsse ist die hierdurch eingeführte Complication sehr gross. Man kann jedoch unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen den Einfluss der Absorption berechnen, ihn durch Wahl grosser Verdünnungen und dünner Schichten herabdrücken und ihn so in angenäherter Weise eliminiren.

Der Einfluss, den die Concentration der fluorescirenden Substanz auf das Fluorescenzspectrum hat, rührt theilweise von der Absorption her. Ausserdem beeinflusst die Concentration jedoch auch direkt das Fluorescenzvermögen, indem sie ähnlich wie bei den Absorptionserscheinungen die moleculare Structur der gelösten Körper verändert (Ionisation usw.).

Der Einfluss der Schichtdicke ist dagegen bei Fluorescenzerscheinungen wesentlich complicirter als bei Absorption. Er beruht auf der Combination der Absorptionswirkung, die die fluorescirende Substanz selbst auf das von ihr ausgesendete Licht ausübt, mit der Absorption der fluorescenzerregenden Strahlen auf ihrem Wege durch die Substanz. Infolgedessen kommt auch die Beobachtungsrichtung für die beobachteten Erscheinungen wesentlich in Betracht. In die gleiche Kategorie gehören die Aenderungen, welche die Intensität des Fluorescenzlichtes je nach der Beobachtungsrichtung infolge von Brechung und Totalreflection erfährt. Die zuletzt genannten Einflüsse lassen sich freilich berechnen und, wenn nöthig, eliminiren.

Weiter spielt die Wellenlänge und, bei weissem Lichte, die Intensitätsvertheilung der erregenden Strahlen eine wichtige Rolle. Dass die erregenden Strahlen innerhalb eines fluorescenzfähigen Absorptionsstreifens fallen müssen, ist bereits erwähnt worden. Je nach der Stelle jedoch, die sie in dem Absorptionsstreifen einnehmen, ist der erzielte Effect verschieden. Dass in jedem Falle die Intensität des erregten Lichtes derjenigen des erregenden proportional ist, scheint ziemlich sicher nachgewiesen. Der Bruchtheil der absorbirten

Energie, der in Fluorescenzlicht verwandelt wird, ist jedoch sehr klein. Soweit sich aus den bisherigen Beobachtungen ein Schluss ziehen lässt, scheint es ferner, dass bei manchen Körpern die Fluorescenzhelligkeit keineswegs für die am stärksten absorbirten Strahlen auch die grösste ist, mit anderen Worten dass das Maximum der Absorption nicht immer mit dem Maximum der fluorescenzerregenden Wirkung zusammenfällt. Der Verlauf der Intensitätscurve des Fluorescenzlichtes scheint ferner in vielen Fällen bei einigermaassen homogener Erregung unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes zu sein, während in anderen Fällen nach den bisherigen Beobachtungen die Stokes'sche Regel gilt. Bei Erregung mit weissem Lichte hängt die Intensitätsvertheilung im Fluorescenzlichte von der Intensitätscurve des weissen Lichtes ab. Ob sich dieser Effect durch Integration über die einzelnen Farben ergiebt, ist noch nicht festgestellt. Die Stokes'sche Regel bestätigt sich allgemein in der Form, dass stets das Maximum des Fluorescenzlichtes oberhalb des Maximums der Absorption liegt. Ob sich das Maximum des Fluorescenzlichtes bei verschiedener monochromatischer Erregung verschiebt, ist in neuerer Zeit nicht mehr eingehend untersucht worden. Nach den älteren Beobachtungen scheint es der Fall zu sein. Es mag noch erwähnt werden, dass sich alle genannten Angaben auf Helligkeiten beziehen. Wie es mit den Beziehungen zwischen den Energien der untersuchten Spectren steht, ist bisher noch nicht ermittelt.

Endlich hat auch die Temperatur auf die Fluorescenzerscheinungen Einfluss, und zwar in doppelter Weise. Einmal nämlich beeinflusst sie das Fluorescenzvermögen gelöster Substanzen, dann aber vermag sie die Fluorescenzerscheinungen in Phosphorescenzerscheinungen überzuführen, d. h. neben den übrigen Variablen hat nunmehr auch die Zeit Einfluss auf den Ablauf der Fluorescenz, sowohl was die Erregung wie auch was den Verlauf der Emission betrifft. Unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen ist dagegen ein Einfluss der Zeit bisher nicht nachgewiesen worden, und wir können daher im Allgemeinen von ihm absehen.

Bei krystallinischen Körpern kommen zu den genannten Bedingungen der Fluorescenz noch die Symmetrieverhältnisse hinzu.

Ein Einfluss eines Magnetfeldes oder eines electrischen Feldes ist bisher bei der Bandenfluorescenz noch nicht nachgewiesen. Auch hat sich keine Beziehung zur magnetischen Rotationsdispersion gezeigt. Auf diesen Punkt sowie auf die weiteren Beziehungen der Fluorescenz zu anderen Erscheinungen wollen wir erst später eingehen.

Ueberblickt man die genannten Factoren der Fluorescenz, so sieht man, dass das Fluorescenzspectrum, das man schliesslich beobachtet, keineswegs in dem Maasse für die Substanz characteristisch ist, wie etwa ein Emissionsspectrum, und dass man, noch mehr als bei den Absorptionsspectren, stets auf die Bedingungen Rücksicht nehmen muss, unter denen die Beobachtung stattgefunden hat. Ich betone dies, da in der Literatur zahllose Angaben sich finden, bei welchen das nicht geschehen ist, und die daher fast werthlos sind.

666. Die Discussion der Fluorescenzspectra wird durch eine zweckmässige graphische Darstellung wesentlich erleichtert. Wir wollen daher zunächst sehen, auf welche Weise dieselbe möglich ist. Bei der geringen Zahl der bisher ausgeführten quantitativen Untersuchungen liegt freilich fast nichts an Beispielen vor. Vielleicht lohnt aber doch eine Discussion, im Hinblick auf spätere Messungen. Es liegt auf der Hand, dass sich der Gegenstand mit der Frage nach der zweckmässigsten Darstellung von Absorptionsspectren eng berührt.

Man findet in vielen Abhandlungen ein Fluorescenzspectrum so dargestellt, dass die Wellenlängen oder auch einfach die Ablesungen an einer willkürlichen Scala als Abscissen, und die Grenzen der Fluorescenzbänder darüber eingetragen sind. Diese Zeichnungen entsprechen vielen Zahlenangaben, die man für Fluorescenzpectra gemacht hat; sie sind aber ziemlich werthlos, da die Lage der unteren und oberen Grenze der Fluorescenzbanden mit dem Auge nicht mit Sicherheit festzustellen ist. Ausserdem ist nicht zu erkennen, wo das Fluorescenzmaximum liegt. Selbst wenn man alle übrigen Bedingungen der Beobachtung wüsste, könnte man mit solchen Zeichnungen nicht viel anfangen. Besser ist schon die Darstellung der Fluorescenzpectra durch Helligkeitscurven, die über den Wellenlängen als Abscissen aufgetragen werden und auf Schätzungen des Beobachters beruhen. Derart sind die besseren der älteren Zeichnungen, wenn auch fast stets nicht die Wellenlängen sondern die Ablesungen am Spectroscop zu Ordinaten gewählt sind.

Photographische Aufnahmen in grösserer Zahl scheinen nicht gemacht worden zu sein, sie würden auch nur einen ungefähren Anhalt für die Beurtheilung eines Fluorescenzspectrums geben.

Werden Intensitätsmessungen ausgeführt, so liegt es am nächsten, die gemessenen Intensitäten zu den Wellenlängen oder vielleicht noch besser zu den Schwingungszahlen als Ordinaten einzutragen. In diesem Falle ist es nöthig, die als Vergleichslichtquelle benutzte Lichtquelle mit anzugeben, da der Intensitätsverlauf von dieser abhängt, und es unter Umständen möglich ist, wenn man die Spaltweite und die Dispersionscurve des benutzten Apparates kennt, aus den Helligkeitscurven die Energievertheilung im Fluorescenzspectrum abzuleiten. Es scheint jedoch bisher keine Angabe mit dieser Vollständigkeit gemacht worden zu sein. Am besten wäre es, direct die Energievertheilung in Fluorescenzspectren zu bestimmen, und diese als Ordinate zu den Schwingungszahlen oder den Wellenlängen als Abscissen einzutragen. Bis jetzt ist jedoch keine derartige Messung gemacht worden, die auch bei der Lichtschwäche der Fluorescenzspectra auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen würde. Als Ersatz müssen einstweilen die von Nichols und Merritt gegebenen Curven dienen, von denen die folgende (Fig. 114) als Beispiel dienen möge.

Die Curven stellen das Fluorescenzspectrum von Eosin dar. Die leuchtende Schicht war ungefähr 0,5 mm dick und bestand aus einer sehr verdünnten Lösung. Als Vergleichslichtquelle diente eine Acetylenlampe. Die Erregung

erfolgte durch einen Nernstbrenner, und zwar jedesmal durch die auf der Wellenlängenachse angegebenen Spectralbezirke. Dabei gehören die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Spectralbezirke resp. Curven zusammen. Die Ordinaten sind in einer willkürlichen Einheit gemessen. Die Curve *D* endlich giebt die Durchlässigkeit einer 1,1 cm dicken Schicht. Der Spalt des Photometers war 1 mm weit. Wir werden noch auf die Schlüsse zurückkommen, die man aus den drei Curven ziehen kann.

Fig. 114 ist bereits einen Schritt über die Darstellung eines speciellen Fluorescenzspectrums hinaus, indem sie die Abhängigkeit des Spectrums von der erregenden Wellenlänge in Rücksicht zieht. Soll dies in vollkommener Weise geschehen, so muss man eine etwas andere Darstellung benutzen. Hierzu empfiehlt sich ein schon von Stokes angedeutetes Verfahren, das zudem noch den Vortheil hat, einer experimentell realisirbaren Anordnung zu entsprechen. Stokes bemerkt nämlich, dass das Fluorescenzspectrum bei Constanthaltung der übrigen Bedingungen als Function zweier Variablen angesehen werden könne, z. B. der Wellenlänge des erregten und der des erregenden Spectrums. Wählt man also ein rechtwinkliges Coordinatensystem, so kann man die *X*- und *Y*-Coordinatenachse für die Wellenlänge im erregenden resp. im erregten Spectrum wählen. Die Intensität im Fluorescenzspectrum wird dann durch die *Z*-Coordinate einer Fläche gegeben, die ganz im ersten Octanten liegt. Construiren wir diese, so führen wir offenbar das Gleiche aus, wie wenn wir nach der Methode der gekreuzten Prismen ein Bild des Fluorescenzvorganges entwerfen. Nur müssen wir an Stelle der Prismen Gitter benutzen, die normale Spectren entwerfen. Die Fläche erscheint dann auf die *XY*-Ebene abgebildet, und zwar so, dass die Helligkeit des derivirten Spectrums gleich der *Z*-Coordinate ist. Die in früheren Abhandlungen gegebenen Abbildungen der bei Anwendung der Methode der gekreuzten Prismen beobachteten Erscheinung (vergl. Fig. 113) sind daher gleichzeitig Abbildungen in dem Stokes'schen Sinne, nur sind die Variablen nicht den Wellenlängen proportional. Ausserdem lässt sich die Intensität kaum durch die in Abbildungen verwendete gleichmässige Abstufung der Schwärzung wiedergeben. Die Sache liegt ähnlich, wie bei der kartographischen Wiedergabe von Höhenunterschieden, und es dürfte sich vielleicht auch in unserem Falle das

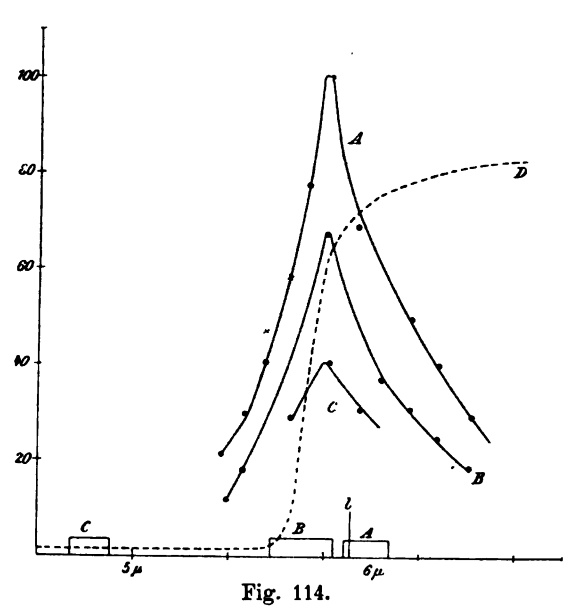


Fig. 114.

dort benutzte Hülfsmittel der Niveaulinien empfehlen. Wie sich bei dieser Darstellung das Bild für Eosin gestalten würde, kann man einigermaassen aus der Fig. 115 erkennen, in welche die Daten von Nichols für Fluoresceinlösungen eingetragen sind. Da freilich nur für drei Wellenlängen Messungen vorliegen, so mussten die Niveaulinien in willkürlicher Weise ergänzt werden. Es genügt jedoch die Probe, um zu erkennen, dass man eine Reihe der

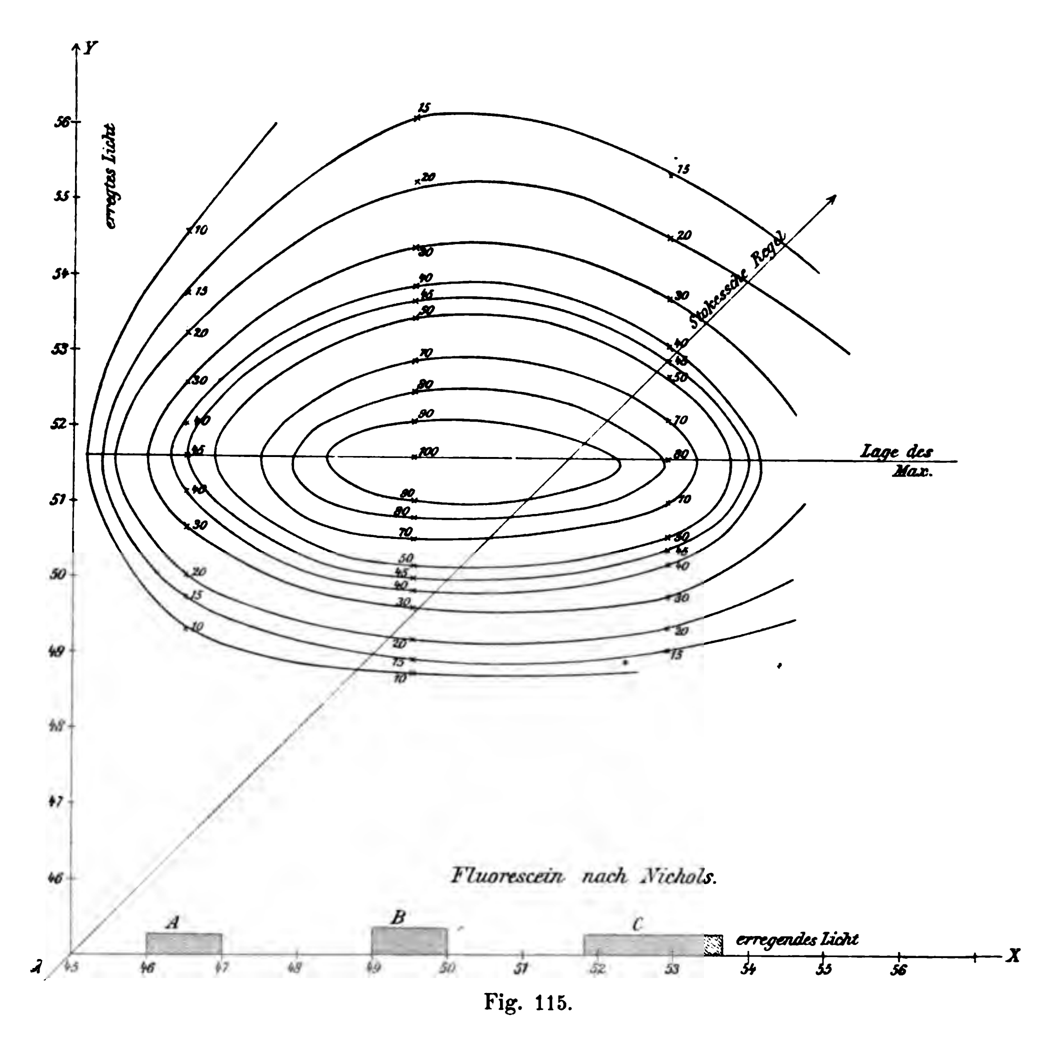


Fig. 115.

wesentlichsten Punkte mit einem Blicke an einem derartigen Diagramm übersieht. Zunächst geben Parallelen zur Y-Achse die Intensitätscurve des Fluorescenzspectrums für jede erregende Wellenlänge. Parallelen zur X-Achse stellen die Abhängigkeit einer bestimmten Wellenlänge des Fluorescenzspectrums von der Wellenlänge des erregenden Lichtes dar. Schneidet eine Niveaulinie die Winkelhalbirende der X- und Y-Achse, so bedeutet das eine Verletzung der Stokes'schen Regel. Wanderungen des Maximums bei ver-

schiedenfarbiger Erregung sind daran zn erkennen, dass der „Kamm“ des Fluorescenzberges gekrümmt oder gegen die X-Achse geneigt ist. Constanz der Lage des Maximums des Fluorescenzspectrums bedeutet einen symmetrischen Fluorescenzberg oder einen der X-Achse parallelen Kamm etc. Das Diagramm zeigt ferner, wie wünschenswerth auch Messungen über die fluorescenzerregende Wirkung am unteren Rande des Absorptionsstreifens sein würden, da man nur ein kleines Stück der Intensitätscurven verfolgen kann. Auf die mannigfachen Fragen, die an den Verlauf der Curven anknüpfen, soll hier nicht weiter eingegangen werden.

In der gleichen Weise, wie es mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes und der des erregten geschehen ist, kann man selbstverständlich auch zwei andere fluorescenzbedingende Variable zu Coordinaten wählen. Es fehlt jedoch zu einer derartigen Zeichnung bisher noch an Messungen.

Wie bereits bemerkt worden ist, hängt die Intensitätsvertheilung in dem Fluorescenzspectrum auch von der Intensitätsvertheilung in dem zur Erregung benutzten Lichte ab. Es ist daher nothwendig, auch diese zu bestimmen und in dem beschriebenen Diagramm jeden Intensitätswerth des Fluorescenzspectrums durch die Intensität des zur Erregung benutzten Spectralstreifens zu dividiren. Will man dies nicht, so ist es jedenfalls erforderlich, die Intensitätscurve der benutzten Lichtquelle mit einzutragen, sofern dieselbe nicht ein für alle Male feststeht. Ferner muss noch die Intensitätscurve des Fluorescenzlichtes bei Erregung mit weissem Lichte bestimmt werden, da sie direct aus den Diagrammen nicht zu entnehmen ist. Am einfachsten wäre es vielleicht, wenn die beiden genannten Curven ebenso wie die Absorptionscurve unmittelbar in das Diagramm mit eingetragen würden.

Für die Abhängigkeit von der Concentration würde sich wohl eine den Hartley'schen Absorptionscurven analoge Darstellung empfehlen.

b) Absorption fluorescirender Körper.

667. Wir wollen uns nun der Beschreibung der thatsächlich in Fluorescenzspectren nachgewiesenen Erscheinungen zuwenden. Volle Exactheit lässt sich freilich dabei nicht erreichen, da bisher für kein einziges Fluorescenzspectrum Messungen von solcher Vollständigkeit ausgeführt worden sind, dass man eine auf eine gewisse Einheitsconcentration bezogene und für alle Nebeneinflüsse corrigirte Fluorescenzhelligkeit als Function von λ und dem Absorptionsvermögen angeben könnte. Da man in allen Fällen bei Beurtheilung der Lage und Intensität von Fluorescenzbanden auf die Absorption, die gleichzeitig stattfindet, Rücksicht nehmen muss, so sollen zuerst die Eigenthümlichkeiten besprochen werden, die die Absorption von fluorescirenden Substanzen besitzt. Quantitative Messungen der Absorption fluorescirender Substanzen sind häufig vorgenommen worden und bereits in Bd. III besprochen. Es seien hier nur

die Messungen von Walter,[1]) Böhlendorff,[2]) Knoblauch[3]) und, aus neuester Zeit, Wick[4]) genannt. Sie zeigen, dass sich die fluorescirenden Lösungen im Allgemeinen ebenso wie auch die nichtfluorescirenden verhalten und dieselben Eigenschaften hinsichtlich der Abhängigkeit der Absorption von der Concentration und der Schichtdicke besitzen wie diese auch. Insbesondere weist Wick noch nach, dass man denselben Absorptionscoefficient erhält, wenn man eine 2.05 cm und eine 1.075 cm dicke Schicht einer Lösung von Diazoresorufin in Wasser benutzt. Die Abweichungen von dem Beer'schen Gesetz, die man bei gesteigerter Concentration an vielen fluorescirenden Lösungen beobachtet, sind gleichfalls dem Sinne nach die gleichen wie auch bei den nicht fluorescirenden. Wir werden später sehen, dass die Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der des Absorptionsvermögens parallel geht.

668. Eine Besonderheit der Absorption der fluorescirenden Körper liegt jedoch in der Veränderung, die sie während der Fluorescenz für diejenigen Strahlen erfährt, die emittirt werden. Stokes ist der erste, der Versuche in dieser Hinsicht angestellt hat[5]), freilich zunächst im Hinblick auf die Emission. Auf Grund theoretischer Ueberlegungen[6]) sagte W. Wien[7]) das Auftreten eines neuen Absorptionsstreifens während der Fluorescenz voraus. Seine Bemerkung blieb jedoch unbeachtet, bis unabhängig hiervon Poynting Burke[8]) zu Versuchen über die Absorption anregte, an die sich weitere Arbeiten von Burke[9]), Nichols, Merritt[10]), Camichel[11]) und Wick[12]) an-

---

1) B. Walter, Die Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der Concentration. Wiedem. Ann. **36**. p. 502—518 (1889). — Wiedem. Ann. **34**. p. 316—326 (1888). — Wiedem. Ann. **45**. p. 189—190 (1892).

2) W. Boehlendorff, Studien zur Absorptionsspectralanalyse. Inaug.-Diss. Erlangen 1890, 80 pp. — Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn B. Walter: Ueber den Nachweis des Zerfalls etc. Wiedem. Ann. **43**. p. 784—789 (1891).

3) O. Knoblauch, Absorptions-Spectralanalyse sehr verdünnter Lösungen. Wiedem. Ann. **43**. p. 738—783 (1891). — Ueber die Fluorescenz von Lösungen. Wiedem. Ann. **54**. p. 193—220 (1895).

4) F. G. Wick, A spectrophotometrie study of the absorption and fluorescence of resorufin. Physic. Rev. **24**. p. 356—379 (1907).

5) Siehe § 586 p. 860.

6) Man vergl. § 628 p. 905.

7) W. Wien, Temperatur und Entropie der Strahlung. Wiedem. Ann. **52**. p. 132—165 (1894).

8) J. Burke, On the change of absorption produced by fluorescence. Proc. Roy. Soc. **61**. p. 485—487, (1897). — On the change etc. Phil. Trans. **191**. p. 87—105 (1898).

9) J. Burke, Note on fluorescence and absorption. Proc. Roy. Soc. **76**. A. p. 165—166 (1905). — Nat. **71**. p. 597 (1905).

10) E. Nichols and E. Merritt. Studies of luminescence IV. Physic. Rev. **18**. p. 447—449 (1904). — **19**. p. 396—421 (1904). Vergl. auch E. Nichols, Die neuere Forschung über die Physik der Fluorescenz. Jahrb. der Radioaktivität **2**. 149—186 (1905).

11) C. Camichel, Sur la fluorescence. C. R. **140**. p. 139—141 (1904). — C. R. **141**. p. 185—188, p. 249—242 (1905). — Fluorescence. J. de Physique (4) **4**. p. 873—884 (1905) — Fluorescence. Ann. de la faculté des sc. de Toulouse 1905*.

12) F. G. Wick, Fluorescence Absorption in resorufin. Phys. Rev. **24**. p. 407—420 (1907).

schlossen. Je nach der Lage, die die Absorptionsstreifen einer Substanz besitzen, ist ihre Einwirkung auf das ausgesendete Fluorescenzlicht verschieden. So absorbiren concentrirte Lösungen von Fluorescein oder Eosin ihr eigenes Fluorescenzlicht sehr stark, Chininlösungen dagegen sehr schwach. **Burke** wählte daher einen Körper mit mittleren Eigenschaften zu seiner Untersuchung, nämlich Uranglas, das hauptsächlich zwischen D und E absorbirt, Die Versuchsanordnung war die folgende: (Fig. 116)

Fig. 116.

$A_1\,A_2\,A_3\,A_4$ stellen 4 Uranglaswürfel von der Kantenlänge 1 cm dar. $A_1\,A_2$ und $A_4\,A_3$ sind durch einen bis zu dem Doppelspalt $S_1\,S_2$ reichenden Schirm von einander getrennt, $A_1\,A_3$ und $A_2\,A_4$ durch Stücke Bleiglas, die keine fluorescenzerregenden Strahlen durchlassen. Alle Seiten der Würfel mit Ausnahme der nach oben und nach den Spalten hin gekehrten sind mattirt. Belichtet wurde mit einem Cadmiumfunken, dessen Licht durch eine Cobaltglasplatte fiel. Zur Messung der Helligkeit diente entweder eine Serie von Photographien des Doppelspaltes bei wechselnden Spaltbreiten, oder oculare Einstellung der Bilder der beiden Spalte auf gleiche Helligkeit durch Verengerung des einen Spaltes. Aus dem Vergleich der Helligkeiten der beiden Vorderflächen, wenn einmal $A_1\,A_2\,A_3$, dann $A_1\,A_4$, dann A_1 allein von oben belichtet werden, lässt sich in leicht ersichtlicher Weise sowohl die Fluorescenzhelligkeit eines einzelnen Würfels wie seine Absorption mit oder ohne gleichzeitige Fluorescenz ermitteln. Eine passende Vertauschung und Combination der Beobachtungen an den beiden Hälften der Würfelcombination dient zugleich dazu, etwaige Fehler zu eliminiren. Es ergiebt sich, dass der Betrag des scheinbar durchgelassenen Lichtes sehr verschieden ist, je nachdem der betreffende Uranglaswürfel fluorescirt oder nicht, und zwar wird von dem fluorescirenden Würfel nur 0.75 des Lichtes durchgelassen, das er in nicht fluorescirendem Zustand durchlässt. Dem entspricht eine Differenz der Absorptionscoefficienten von rund 0.331. Nun könnte die scheinbare Zunahme des Absorptionsvermögens auch dadurch vorgetäuscht werden, dass das Fluorescenzlicht des einen Würfels, ähnlich wie rothes Licht auf phosphorescirende Körper, auslöschend auf die Fluorescenz des ersten dem Spalte zunächst gelegenen Würfels einwirkte. **Burke** hält dies jedoch nicht für wahrscheinlich. Er stützt diese Ansicht durch den folgenden Versuch. Die beiden Würfel $A_2\,A_4$ werden weggenommen, der Spalt S_2 geschlossen und auch die Blende zwischen A_1 und A_2 entfernt. Dann wird die Helligkeit von A_1 gemessen, wenn entweder A_1 und A_3 oder A_1 allein erregt wird. Besässe nun das Licht von A_2 eine auslöschende Kraft, so müsste man im zweiten Falle eine grössere Intensität wahrnehmen, als im ersten. Dies trifft aber nicht zu, auch bei Berücksichtigung des durch das diffuse Licht verursachten Fehlers.

Es wird daher der Schluss gezogen, dass sich in der That die Absorption während der Fluorescenz ändere.

669. Nichols und Merritt[1]) bestätigen diese Folgerung. Sie untersuchen Lösungen von Fluorescein in Wasser, von Eosin in Alcohol und von Resazurin in Alcohol, davon eingehend nur die zuerst genannte. Ihre Methode ist spectrophotometrisch. Vermittelst eines Lummer-Brodhun'schen Instruments wird die Transmissionscurve der untersuchten Lösung, ferner die Intensitätscurve des durch einen Acetylenbrenner erregten Fluorescenzlichtes, endlich die Combination der Fluorescenzcurve mit der Absorptionscurve beobachtet. Zum Zwecke der Feststellung der characteristischen Fluorescenz muss dabei noch die Intensitätscurve der Fluorescenz wegen der Absorption in der Flüssigkeit corrigirt werden. Wir wollen weiterhin besprechen, wie dies geschieht; für den jetzigen Zweck fällt diese Correction heraus. Bezeichnet man mit T die Transmission, mit F die zu einer bestimmten Wellenlänge gehörige Fluorescenzintensität und die Intensität in dem combinirten Spectrum mit C, so sollte, wenn keine Aenderung der Absorption während der Fluorescenz stattfände, $T+F=C$ sein. Nun ist aber die Absorption bei der dritten Messung eine andere als bei der ersten, und zwar grösser. Man kann daher $C=F+T'$ setzen, wo $T'<T$, und hat also:

$$F-C=-T' \text{ oder } F+T-C=T-T'.$$

Somit ist die Grösse $F+T-C$ ein Maass für die Zunahme der Absorption. Da zu ihrer Bestimmung drei nicht leicht genau auszuführende Messungen nothwendig sind, so ist das Resultat mit erheblichen Fehlern behaftet. Nichols und Merritt suchen diese durch häufige Wiederholungen der Messungen und durch passende Anordnung möglichst zu verringern. Immerhin sind die Intensitätsmessungen noch ziemlich unsicher, und es wäre vielleicht möglich, dass einige der sogleich anzuführenden merkwürdigen Resultate sich hierdurch erklären liessen. Nichols und Merritt gingen aus von der Ansicht, dass der Einfluss der Fluorescenz nur in einer Zunahme des Absorptionscoefficienten bestehe, dass aber das gewöhnliche Exponentialgesetz gültig bleibe. Ist Ia die Absorption unter gewöhnlichen Umständen, wobei I die Intensität des einfallenden Lichtes, a den Absorptionscoefficienten bedeutet, Ia' die Absorption während der Fluorescenz, so hat man $T=I(1-a)$, $T'=I(1-a')$, also

$$T+F-C=T-T'=I(a'-a).$$

Nach dem Exponentialgesetz sollte nun a' unabhängig von I sein, d. h. der zweite Factor der rechten Seite der Gleichung unabhängig von I. Wie die folgende Tabelle zeigt, ergeben jedoch die Messungen, dass die rechte Seite nicht mit I

1) E. Nichols and E. Merritt, Studies of luminescence. Phys. Rev. **18.** p. 447—449 (1904). — **19.** p. 396—421 (1905).

wächst, sondern nahezu constant bleibt. Die Zahlen beziehen sich auf die Wellenlänge 0.535 μ, auf Fluorescein und auf Absorption von weissem Lichte von verschiedener Intensität (bei constanter Fluorescenzerregung). Da $T+F-C$, d. h. die „Fluorescenzabsorption“, nahezu constant bleibt, und T

T	F	C	$T+F-C$;	$(T+F-C)/T$
18.4	34.6	46.3	6.7	36.4
34.9	34.6	64.2	5.3	15.2
61.0	34.9	91.2	4.7	7.7
12.9	34.5	43.0	5.4	42.0
24.7	34.6	52.8	6.5	26.3
12.7	33.8	41.5	5.0	39.4

der Intensität proportional ist, so schliessen Nichols und Merritt, dass die Absorption nicht unabhängig von I sei, sondern mit abnehmendem I wachse. Sie nehmen an, dass die Lösung, wenn zu Fluorescenz erregt, ausser dem unter gewöhnlichen Umständen absorbirten Licht noch ein weiteres Quantum absorbire, das von der Intensität der Fluorescenz, der Wellenlänge des Lichtes und möglicherweise noch von anderen Factoren abhänge, jedoch sicher unabhängig sei von der Intensität des durchgehenden Lichtes, d. h. also auch des auffallenden. Weiterhin bemerken sie noch zu der Tabelle, dass $T+F-C$, d. h. die Fluorescenzabsorption, für noch kleinere Werthe von T nicht mehr den gleichen Werth behalten könne, da ja sonst die infolge der Fluorescenz eintretende Absorption grösser sein müsste, als die ganze Intensität des einfallenden Lichtes. Sie stellen daher die Hypothese auf, dass, wenn man die Intensität des einfallenden Lichtes allmählich von Null an zunehmen lasse, der Betrag der „Fluorescenzabsorption“ anwachse, um schliesslich constant zu werden. Die Merkwürdigkeit des Resultates fällt besonders auf, wenn man die letzte Columne der Tabelle betrachtet, wo das Verhältniss der „Fluorescenzabsorption“ zu der gewöhnlichen in Procenten angegeben ist.

Man müsste den Messungen eine ganz exorbitante und unwahrscheinliche Ungenauigkeit zuschreiben, um das Resultat allein aus Messungsfehlern zu erklären, und es scheint auch nicht, als ob man aus der Methode der Untersuchung eine systematische Ursache für das Ergebniss ableiten könnte.

Bei den beschriebenen Versuchen wurde die Fluorescenz der untersuchten Flüssigkeit constant gehalten und ebenso die Wellenlänge. Nichols und Merritt untersuchten weiter auch den Einfluss dieser beiden Factoren. Wenn bei einer bestimmten Wellenlänge — wieder 0.535 μ — die Intensität des fluorescenzerregenden Lichtes dadurch geändert wurde, dass man den Abstand des zur Erregung dienenden Acetylenbrenners änderte und nun die Fluorescenzabsorption maass, so ergaben sich Zahlen, die zwar nicht sehr zuverlässig waren, jedoch nach der Ansicht von Nichols und Merritt zweifellos einen Gang der Absorption zeigen, wie er durch die folgende

Fig. 117 wiedergegeben ist. Als Abscissen sind die Intensitäten der Fluorescenz in willkürlichem Maasse, als Ordinaten die Fluorescenzabsorptionen eingetragen. Die Curve würde in Uebereinstimmung mit der Hypothese von Nichols und Merritt stehen, dass die Fluorescenzabsorption zuerst etwa proportional der Intensität des einfallenden Lichtes (hier der Fluorescenz) zunehme, um dann constant zu werden, eine Art von Sättigungszustand zu erreichen. Auch diese Erscheinung ist nicht weniger merkwürdig als die frühere und verdiente genauer untersucht zu werden.

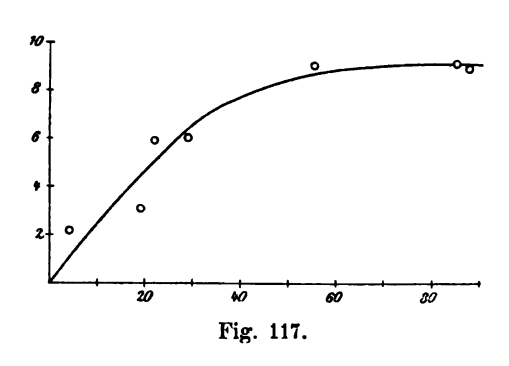


Fig. 117.

Endlich wurden Messungen angestellt, indem die Intensität des absorbirten Lichtes und die des fluorescenzerregenden möglichst constant gehalten, und dabei die Wellenlänge variirt wurde. Zu den Messungen wurden sehr verdünnte Lösungen benutzt, um den Einfluss der normalen Absorption möglichst auszuschalten. Eine grosse Schwierigkeit besteht hierbei in dem Wechsel der Intensität der benutzten Lichtquellen im Verlaufe einer Messungsreihe. Infolge dessen gelingen auch nur wenige vollständige Reihen. Wenn aus den für die Grössen F, C und T gefundenen Curven die Curve für die Fluorescenzabsorption ermittelt wird, so zeigt sich, dass dieselbe Unregelmässigkeiten aufweist, die von Nichols und Merritt den bei der Messung von T und C unterlaufenden Fehlern zugeschrieben werden. Gleicht man alle Curven graphisch aus, so zeigt sich, dass die Fluorescenzabsorption einen ganz ähnlichen Verlauf besitzt wie die Fluorescenzcurve, wenn man in beiden Fällen die Wellenlängen als Abscissen benutzt. Diese Aehnlichkeit wird noch grösser, wenn man die typische Substanzfluorescenz, d. h. die wegen der Absorption in der Lösung corrigirte Fluorescenz, zum Vergleich heranzieht. Allein der Zusammenhang der beiden Erscheinungen scheint kein einfacher zu sein. Nichols und Merritt sind der Meinung, dass die Fluorescenzabsorption nicht der Fluorescenz für eine bestimmte Wellenlänge proportional sei, sehen übrigens ihre eigenen Versuche über diesen Punkt noch nicht als entscheidend an. — Die bei Fluorescein erhaltenen Resultate wurden bei den anderen untersuchten Körpern, soweit die Messungen reichen, qualitativ bestätigt. —

Im Ganzen würden sich die Resultate von Nichols und Merritt dahin zusammenfassen lassen, dass unter dem Einfluss von Absorption, die fluorescenzerregend wirkt, während der Fluorescenz ein neues, nach Lage und Form der Emissionsbande der Fluorescenz ähnliches Absorptionsband entsteht. Die Intensität der neuen „Fluorescenzabsorption“ steht indess nicht in einem einfachen Zusammenhang mit der Intensität der Fluorescenz, somit wohl

auch der primären Absorption; auch folgt die Fluorescenzabsorption anderen Gesetzen als die gewöhnliche Absorption.

Auf Versuche, ein theoretisches Bild des fraglichen Vorganges zu geben, und auf den Zusammenhang mit der Aenderung der Leitfähigkeit während der Absorption soll später noch eingegangen werden.

670. Zu durchaus abweichenden Resultaten kommt Camichel[1]). Der Ausgangspunkt sind für ihn Versuche, die er über die Absorption von Körpern angestellt hat, die gleichzeitig transversal belichtet werden.[2]) Da er keine Absorption bei Belichtung findet, so schliesst er, dass auch bei fluorescirenden Körpern ein solches Phänomen unwahrscheinlich sei. In der That ergeben nun seine spectrometrischen Messungen an Uranglas keinen Anhalt für die Existenz des von Burke behaupteten Effectes. Er benutzt ein Spectrophotometer mit Quarzcompensator und misst den Absorptionscoefficienten einmal, wenn nur das Licht der constanten Lichtquelle auffällt, dann, wenn der benutzte Uranglaswürfel mit Hülfe einer Bogenlampe zur Fluorescenz erregt wird. Dabei wird das sichtbare Licht der Bogenlampe mit Hülfe eines Wood'schen Filters abgeschnitten: die Strahlen, deren Absorption gemessen werden soll, gehen möglichst dicht an der Oberfläche durch, wo die Fluorescenz möglichst intensiv ist. Endlich lässt Camichel, um Erregung von Fluorescenz durch das als Vergleichslichtquelle dienende Licht zu vermeiden, dessen Strahlen zuerst durch einen 7 cm dicken Uranglaswürfel gehen, der alle Strahlen abschneidet, die Fluorescenz erregen könnten. So ergeben sich z. B. als Werthe des Absorptionscoefficienten für die Wellenlänge $\lambda = 5100$ mit Fluorescenz 0.300, ohne 0.293; für $\lambda = 5325$ entsprechend: 0.668 und 0.661. Aus der Unterlassung einer Reinigung des constanten Lichtes erklärt Camichel das Resultat von Burke, da man, falls das zu den Absorptionsmessungen benutzte Licht Fluorescenz errege, den Absorptionscoefficienten zu gross finden müsse.

Burke[3]) sowie Nichols[4]) kritisiren ihrerseits die Messungen Camichels. Burke führt aus, dass zunächst die Fluorescenz bei Camichel zu schwach gewesen sei, ferner sei die Benutzung des 7 cm dicken Filters für das zu den Absorptionsmessungen benutzte Licht überflüssig und sogar schädlich, endlich sei aus dem Auftreten der Fluorescenzabsorption noch keineswegs zu schliessen, dass die zu Grunde liegenden Schwingungen nicht lineare seien. Wenn neue freie Schwingungen auftreten, so brauchten diese noch nicht der Amplitude des erregenden Lichtes proportional zu sein, vielmehr würde die neue Absorption von der Zahl und der Dauer der neu er-

---

1) C. Camichel, Sur la fluorescence. C. R. **140**. p. 139—141 (1905).

2) Vergl. C. Camichel, Ann. de chim. et de phys. (7) **6**. p. 439 (1907).

3) J. Burke, Note on fluorescence and absorption. Proc. Roy. Soc. **76**. A. p. 165—166 (1905).

4) E. Nichols, Die neueren Forschungen etc. Jahrb. für Radioakt. **2**. p. 149—186 (1905).

zeugten schwingungsfähigen Gebilde abhängen. Es sei daher aus der vorhin erwähnten Ueberlegung Camichels kein Bedenken abzuleiten. Einen weiteren Einwand erhebt Cotton brieflich: Wenn die benutzten Fluorescenzbanden aus feinen und mit den angewendeten Hülfsmitteln nicht auflösbaren Linien bestehen, so würde ein Theil der zu den Messungen benutztenStrahlen überhaupt nicht absorbirbar sein; ausserdem habe das als Filter benutzte Uranglas gerade die Strahlen absorbirt, die zu den Messungen benutzt werden müssten. Es könne also kein Effect auftreten.

Nichols führt, wie auch Burke aus, dass die Versuchsbedingungen Camichels der Auffindung des gesuchten Effectes ungünstig seien. Es gehe aus den von Nichols und Merritt gefundenen Zahlen hervor, dass das Verhältniss der Fluorescenzabsorption zu der Transmission mit zunehmender Transmission und abnehmender Fluorescenzhelligkeit immer kleiner werde. Bei Camichel sei dies der Fall gewesen; möglicherweise sei dann der Einfluss der Fluorescenz auf die Durchlässigkeit des Uranglases unmerklich.

Auf diese Einwände antwortet dann wieder Camichel[1]), indem er seine Versuche ausdehnt. Er stellt zunächst einige Versuche mit einer Fluoresceinlösung an, findet aber auch hier die „Fluorescenzabsorption“ kleiner als die Beobachtungsfehler. Freilich giebt er zu, dass die erregten Fluorescenzen im Allgemeinen sehr schwach gewesen seien, und dass die Bestimmung der Fluorescenzabsorption nach einem schlechten Verfahren erfolgte. Um den Einwurf von Cotton zu beseitigen, müsse man das Licht der fluorescirenden Substanz selbst als Lichtquelle verwenden. Er führt auch einige Messungen auf diese Weise aus, jedoch wieder mit negativem Ergebniss. Auch hiergegen lässt sich jedoch der Einwurf der Lichtschwäche und der indirecten Messung der Fluorescenzabsorption erheben. Camichel misst daher auch nach der Methode Burkes. Er modificirt dieselbe jedoch dadurch, dass er einen Nernstbrenner als Lichtquelle verwendet, um die Fluorescenz zu erregen, und zwar, weil er findet, dass bei Gebrauch eines Funkens die Belichtung ungleichmässig und unsymmetrisch werde: dies sei die Fehlerquelle, die die Versuche Burkes erkläre. Unter Anwendung des Nernstbrenners ist jedoch wieder das Resultat gänzlich negativ, Camichel bleibt daher bei seiner Behauptung, dass der Burke'sche Effect nicht existire.

Man wird jedoch gegen die letzten Versuche Camichels einwenden können, dass die Erregung durch den Nernstbrenner, der relativ arm an ultravioletter Strahlung ist, nicht stark genug gewesen sei.

671. In allerneuester Zeit hat dann wieder Wick[2]) an Resorufin die Absorption untersucht und die Resultate von Nichols und Merritt bestätigt. Ihre Versuchsanordnung ist im Wesentlichen identisch mit derjenigen

1) C. Camichel, Sur la fluorescence. C. R. **141**. p. 185—188, p. 249—252 (1905). — J. de Phys. (4) **4**. p. 873—884 (1905).

2) F. Wick, Fluorescence absorption in resorufin. Physic. Rev. **24**. p. 407—429 (1907).

von Nichols und Merritt. Sie benutzt ein Spectrophotometer nach Lummer-Brodhun. Vier Acetylenflammen dienen zur Erregung der Fluorescenz, eine als constante Lichtquelle für die Absorptionsmessungen. Als fluorescirende Substanz diente Diazoresorufin. Nach derselben Methode wie bei Nichols und Merritt untersucht, weist dieser Körper einen beträchtlichen Zuwachs an Absorption während der Fluorescenz auf. Wick untersucht diesen Zuwachs in seiner Abhängigkeit von der Intensität des einfallenden Lichtes, von der Intensität des Fluorescenzlichtes, von der Dicke der zwischen der fluorescirenden Schicht und dem Spalte befindlichen nicht leuchtenden Schicht der Lösung, von der Wellenlänge und analog von der Concentration.

Was den zuerst genannten Punkt betrifft, so bestätigt sich die merkwürdige Beobachtung von Nichols und Merritt: die „Fluorescenzabsorption" folgt nicht den gewöhnlichen Absorptionsgesetzen, vielmehr wächst sie anfangs mit der Intensität des einfallenden Lichtes, wird dann jedoch constant, erreicht einen „Sättigungszustand". Ganz analog ist der Zusammenhang der „Fluorescenzabsorption" mit der Intensität des Fluorescenzlichtes. Steigt diese von kleinen Werthen an, so wächst zunächst die „Fluorescenzabsorption", um bald constant zu werden, wie das bei der Proportionalität zwischen Fluorescenzhelligkeit und Intensität des erregenden Lichtes, die allgemein zu gelten scheint, auch zu erwarten war. Weiter wird der Einfluss der Dicke der Schicht auf die Stärke der „Fluorescenzabsorption" untersucht. Fig. 118 zeigt das Resultat graphisch. Als Abscissen sind die Dicken der fluorescirenden Schichten eingetragen, als Ordinaten die in diesen Schichten gemessenen Fluorescenzabsorptionen in willkürlichem Maasse. Man sieht, dass die Absorption erst schnell, dann immer langsamer steigt, um, bei der speziellen benutzten Concentration, von 15 mm Schichtdicke ab constant zu werden,

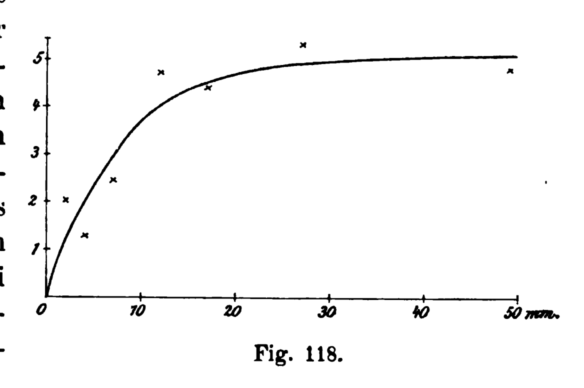


Fig. 118.

d. h. also: weitere Vergrösserung der Schichtdicke ruft keine Steigerung der Absorption hervor. Dieser Effect ist noch merkwürdiger als der erste. Die folgende Figur 119 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen den Wellenlängen und der „Fluorescenzabsorption" für zwei verschiedene Concentrationen. Die Curven F_1, A_1 und D_1, welche resp. die Fluorescenzhelligkeit, die Fluorescenzabsorption und die Durchlässigkeit bezeichnen, gelten für die Concentration $^1/_{16}$ normal, die Curven F_2, A_2 und D_2 für $^1/_2$ normal. Man sieht, dass das Maximum der Fluorescenzabsorption anscheinend mit dem Maximum der beobachteten Fluorescenz zusammenfällt und mit diesem sich bei steigender Concentration nach dem rothen Ende des Spectrums verschiebt. Auch dieser Effect ist

überraschend, denn die Verschiebung des Fluorescenzmaximums ist, wie wir später sehen werden, nur eine scheinbare und fällt fort, falls man wegen der Absorption in der Lösung corrigirt. Man sollte also erwarten, dass das Absorptionsmaximum an die Stelle des Spectrums fallen müsse, wo das wahre Fluorescenzmaximum liegt.

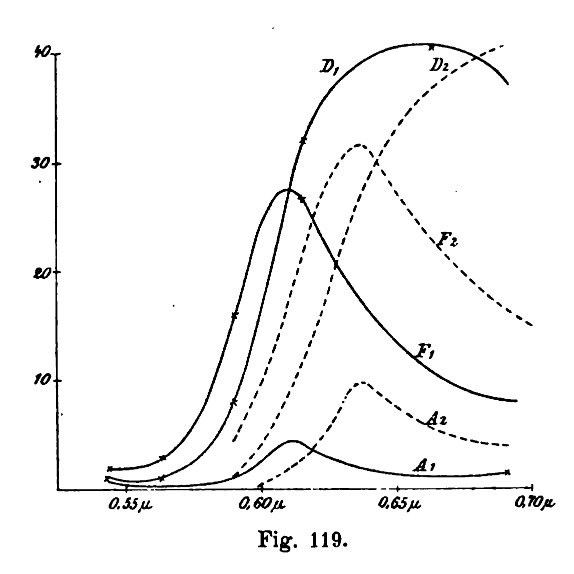


Fig. 119.

Die drei von Nichols, Merritt und Wick gefundenen Eigenschaften der Fluorescenzabsorption sind so sonderbar, dass man den Verdacht nicht unterdrücken kann, dass sie sich aus der benutzten Anordnung und Messmethode müssen erklären lassen. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass sich kein Anhalt zu einer derartigen Erklärung findet. Jedenfalls wäre eine weitere Untersuchung der merkwürdigen Erscheinungen dringend zu wünschen.

672. In diesem Zusammenhange sind endlich noch Beobachtungen von Formánek[1]) zu erwähnen. Er geht von der Behauptung aus, dass bei rother Fluorescenz rothe, bei grüner grüneLichtstrahlen absorbirt würden und sagt wörtlich: „Demnach können fluorescirende Farbstofflösungen unter Umständen gleichzeitig zwei Absorptionsspectra geben. Das eine Absorptionsspectrum entsteht durch die Absorption complementärer (sc. zur Farbe der Lösung) Lichtstrahlen durch die farbige Lösung, das andere Absorptionsspectrum durch die Absorption solcher Lichtstrahlen, durch welche die Fluorescenz der Lösung bewirkt wird.“ Dem Wortlaut nach ist das offenbar gänzlich falsch, da die Absorption der fluorescenzerregenden Strahlen bekanntlich innerhalb der characteristischen Absorptionsstreifen der Substanz erfolgt. Wie die folgenden Beispiele zeigen, scheint Formánek jedoch sagen zu wollen, dass während der Fluorescenz ein neuer Absorptionsstreifen entsteht.

Zu einer verdünnten Lösung von Coerulein (O. Teig, Höchst) werden einige Tropfen Ammoniak zugesetzt. Die vorher rothviolette Lösung färbt sich dann blau und fluorescirt stark grün. Gleichzeitig tritt im Grün ein starker Absorptionsstreif auf. Aehnliche Beobachtungen wurden an Veratrin und Lakmus angestellt. — Es kann jedoch auch sein, dass es sich um einen Irr-

1) J. Formánek, Die qualitative Spectralanalyse organischer und anorganischer Körper. 2. Aufl. Berlin 1905, R. Mückenberger, p. 221 f.

thum Formáneks handelt, und dass die Absorptionstreifen nicht mit den Emissionsbanden coincidiren. Die eigenthümliche Beschreibung der Fluorescenz des Urankaliumsulfates erweckt sogar diesen Verdacht.

c) Einfluss der Absorption auf die Emission, photometrische Eigenthümlichkeiten fluorescirender Körper. Das typische Spectrum.

673. Schon Stokes hat bemerkt[1]), dass im Allgemeinen bei fluorescirenden Körpern jedem Absorptionsstreifen Fluorescenz entspreche. Dann hat sich jedoch gezeigt, dass diese Regel zahlreiche Ausnahmen besitzt. So nennt z. B. Hagenbach[2]) wässerige Lakmuslösung und Lösung von Purpurin in Soda als Ausnahmen, wobei freilich dahingestellt bleibt, ob es sich nicht bei diesen Körpern um Gemische handelt. Doch lassen sich zahlreiche andere Körper nennen, bei denen diese Annahme sicherlich nicht zutreffen kann, z. B. Uranglas, Urannitrat und Flussspath, welche alle drei Absorptionsstreifen besitzen, die mit ihrer Fluorescenz nichts zu thun haben. Ferner folgen zahlreiche Körper in soweit der Stokes'schen Regel, dass ihre Absorptionsstreifen nur dasjenige Licht stark erregen, das grössere Wellenlänge hat als sie selbst. Es ergiebt sich daraus ein doppelter Einfluss auf die Fluorescenz: zunächst wird in gewissen Absorptionstreifen das erregende Licht absorbirt, das in Fluorescenzlicht verwandelt wird. Das Fluorescenzlicht erfährt dann wieder eine Modification, indem es zum Theil in den fluorescenzfähigen zum Theil in den nicht activen Absorptionsbanden absorbirt wird. Hierdurch erklärt sich die Veränderung der Intensitätsvertheilung in Fluorescenzspectren mit wechselnder Schichtdicke und mit der Beobachtungsrichtung, zum Theil auch mit der Concentration. Da man bei der Feststellung des „typischen“ Fluorescenzspectrums diesen Einfluss berücksichtigen muss, so soll er zuerst besprochen werden; von allen weiteren Beziehungen zwischen dem Fluorescenz- und dem Absorptionsspectrum soll dabei vorläufig abgesehen werden.

674. Die Thatsache, dass die Helligkeit und die Farbe des Fluorescenzlichtes von der Beobachtungsrichtung und von der Schichtdicke der Lösung abhängen, ist schon von den ersten Beobachtern wahrgenommen worden, doch hat erst Lommel die Erscheinung quantitativ untersucht und berechnet. Er stützt sich dabei auf ein Grundgesetz, das er zunächst als reinen Erfahrungssatz bezeichnet, das er aber auch aus der später zu besprechenden Theorie der Fluorescenz ableitet. Dies Gesetz lautet:

„Die Menge des Fluorescenzlichtes, welches ein Volumelement einer fluorescirenden Substanz ausstrahlt, ist der von ihm absorbirten Menge des erregenden Lichtes proportional.“

---

1) Vergl. § 586 p. 855.

2) E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 526 (1872).

Schon Stokes hat diesen Satz ausgesprochen und roh geprüft, indem er die Intensität des erregenden Lichtes verdoppelte. Es giebt ferner einen Versuch, um ihn zu prüfen, über den bereits im § 586 p. 856 f. berichtet worden ist. Man kann denselben jedoch nicht als beweisend ansehen, da einmal die Helligkeit nur mit dem Auge geschätzt wurde, dann aber auch auf die „Fluorescenzabsorption“ Rücksicht genommen werden muss. Weiter erklärt Stokes auch die Proportionalität zwischen der erregenden Intensität und der Fluorescenzintensität theoretisch. Er verwirft dabei jedoch ausdrücklich die Annahme, dass die Proportionalität zwischen Erregung und Fluorescenzhelligkeit auf einem additiven Gesetz für die Fluorescenzschwingungen in den Molekeln beruhe, sondern ist der Meinung, dass die Steigerung der Fluorescenzhelligkeit auf eine Vermehrung der Zahl der fluorescirenden Molekeln zurückzuführen sei. Der Grund hierfür liegt in der Stokes'schen Erklärung der Absorption (vergl. § 586).

Der erste, der brauchbare Messungen über das Verhältniss der erregten zur erregenden Lichtstärke angestellt hat, ist Knoblauch[1]). Er vernachlässigte die Absorption des Fluorescenzlichtes in der Lösung selbst, was angenähert erlaubt war, da die Beobachtungen an alcoholischen Eosinnatriumlösungen (Conc. $c = 0.5\, g/dm^3$) angestellt wurden und in einem Spectralbezirk gemessen wurde, der weit von dem unteren, durch Absorption geschwächten Theile des Fluorescenzbandes entfernt war. Es versteht sich jedoch, dass die bei Eosin auftretende „Fluorescenzabsorption“ auf diese Weise als Fehler in die Beobachtung einging. Knoblauch schwächt nun das erregende Licht durch Rauchgläser bis auf $\frac{1}{6400}$ und findet im ganzen Bereiche durch photometrische Messung das obige Gesetz bestätigt.

Weitere Untersuchungen rühren von Camichel her[2]). Er geht davon aus, dass die Proportionalität zwischen der Intensität des erregenden und der des erregten Lichtes von Becquerel für die Photophosphorescenz nachgewiesen sei und daher auch für die Fluorescenz kurzer Dauer gelten müsse. Geht man zunächst einmal hiervon aus, bezeichnet mit I_e die Intensität des einfallenden Lichtes mit I_f die Intensität des Fluorescenzlichtes, mit m den Absorptionscoefficient der erregenden, mit n denjenigen der erregten Strahlen in der Flüssigkeit (senkrecht zur Beobachtungsrichtung) bis zu der Stelle, deren Fluorescenzhelligkeit gemessen wird und mit δ die Dicke der fluorescirenden Schicht, so ergiebt sich

$$I_f = I_e\, e^{-m\delta}\, k \,.\, \frac{1}{n}\,(1 - e^{n\delta})$$

wobei k einen constanten Factor bedeutet. Sind nun m und n constant und von der Intensität der Fluorescenz unabhängig, so ergiebt sich, dass I_f pro-

1) O. Knoblauch, Ueber die Fluorescenz der Lösungen. Wiedem. Ann. **54**. p. 193—220 (1895).
2) C. Camichel, Fluorescence, J. de Phys. (4) **4**. p. 883 (1905).

portional sein müsse I_e. Beobachtet man in der entgegengesetzten Richtung der einfallenden Strahlen, so ergiebt sich ähnlich

$$I_f = I_e \frac{k}{m+n}.$$

Camichel variirt nun I_e im Verhältnis 1 : 121, findet die Proportionalität bestätigt und schliesst daraus einmal, dass die zu Grunde gelegte Annahme richtig sei, dann aber auch, dass m und n unabhängig seien von der Fluorescenz, im Gegensatz zu den Versuchen Burkes. Es ist bereits erwähnt worden, dass Burke jedoch diese Schlussfolgerung nicht anerkennt und ausführt, dass die Anordnung Camichels zu ungünstig gewesen sei, um einen Einfluss der Fluorescenzabsorption sichtbar zu machen. Damit verliert aber auch der Beweis des Proportionalitätsgesetzes an Sicherheit. Da er sich nur auf die Versuche von Knoblauch stützt, so wäre die Frage nach der Gültigkeit der Regel wohl eine genauere Untersuchung werth. Insbesondere wäre es zu prüfen, ob sich bei sehr starker Anregung nicht doch ein Sättigungszustand einstellt, wie er für andere mit der Fluorescenz zusammenhängende Grössen von Nichols, Merritt und Wick behauptet wird.

Man kann jedoch sagen, dass innerhalb gewisser Grenzen eine Proportionalität nachgewiesen ist, so dass diese als angenäherte Grundlage der Rechnung dienen kann.

675. Wir wollen jedoch, ehe wir fortfahren, eine Bemerkung einschalten. Aus der Proportionalität des erregten und des erregenden Lichtes folgt, dass man, um die Intensitätsvertheilung im Fluorescenzspectrum zu kennen, zunächst diejenige im erregenden Spectrum kennen muss. Benutzt man weisses Licht zur Anregung, so beobachtet man den Integraleffect aller Wellenlängen, und dieser ändert sich mit der Intensitätsvertheilung. Man findet bei Nichols und Merritt[1]) einige Beispiele von vorläufigen Messungen, welche zeigen, wie verschieden der Intensitätsverlauf je nach der erregenden Lichtquelle sein kann. Genauere Untersuchungen über diesen Punkt stehen aber noch aus. Da in älterer Zeit niemals Messungen in dieser Richtung veranstaltet worden sind, so folgt, dass sich bisher für keine einzige fluorescirende Substanz die Intensitätscurve mit Sicherheit angeben lässt. Feinere Untersuchungen über den Character der Fluorescenzcurven sind daher einstweilen unmöglich.

676. Wir wenden uns nun zu der Rechnung Lommels zurück. Lommel hat sie zweimal in ein wenig modificirter Form gegeben[2]). In der ersten Abhandlung geht er von dem besprochenen Proportionalitätsgesetze aus, in der zweiten werden allgemeine Betrachtungen über die Strahlung selbstleuchtender Körper vorausgeschickt, die veranlasst sind durch eine Pole-

1) F. Nichols and F. Merritt, Studies on luminescence. Physic. Rev. **18**. p. 414 (1907).

2) E. Lommel, Ueber die Intensität des Fluorescenzlichtes. Pogg. Ann. **160**. p 75. — Erlang. Sitzber. 13. Nov. 1876. — Ueber Fluorescenz. Wiedem. Ann. **10**. p. 449—472 (1880) Erlang. Sitzber. 13. Mai 1880.

mik mit Hagenbach. Wir wollen beide Arbeiten gleichzeitig besprechen. Zu dem genannten Grundsatz nimmt Lommel noch die folgenden drei weiteren hinzu: 1) die von einem Volumelement auf ein Flächenelement senkrecht einfallende Lichtmenge ist dem Quadrate der Entfernung des Volumelementes und des Flächenelementes umgekehrt proportional, 2) die von einem Volumelemente ausstrahlende und auf ein Flächenelement fallende Lichtmenge ist dem Cosinus des Incidenzwinkels proportional, 3) das von einem Volumelement ausstrahlende Licht erleidet auf seinem Wege innerhalb des leuchtenden Körpers Absorption, nach Maassgabe des bekannten Absorptionsgesetzes.

Nennt man nun das strahlende Volumelement dv, eine nach beliebiger Richtung ausgehende Emission Edv, das beleuchtete Flächenelemeut df, den Incidenzwinkel i, den Weg des Lichtes bis zur Oberfläche des leuchtenden Körpers r, den Weg ausserhalb r_o, den Abstand $r_o + r = d$, den Absorptionscoefficienten k, so ist die von df aufgefangene Lichtmenge

$$J_{df} = \frac{df\, dv\, E \cos i\; e^{-kr}}{(r_o + r)^2}.$$

Im Falle der Fluorescenz ist E der absorbirten Lichtmenge proportional. Es dringe durch die Einheit der Oberfläche die homogene Lichtmenge J_λ senkrecht ein; dann beträgt die Intensität in der Tiefe r', wenn k' den Absorptionscoefficienten für das eintretende Licht bedeutet,

$$J_\lambda . e^{-k'r'},$$

Hiervon wird

$$k'\; J_\lambda . e^{-k'r'},$$

absorbirt, und es wird der Bruchtheil α in Fluorescenzlicht verwandelt.

Beobachtet man also von der Seite der einfallenden Strahlen her (Hagenbach, Stokes) so ist $r = r'$ und

$$Jdf = \alpha k'\, df . J_\gamma . \; \cos i. \; e^{-(k+k')r} \frac{dv}{(r_o + r)^2}.$$

Die Beleuchtung, die df von allen Volumtheilen empfängt, ist also

$$L = \alpha k'\; df\, J \int\int_0^R e^{-(k+k')r} \frac{1}{(r_o + r)^2} \cos i\, dr\, d\sigma,$$

wenn $dv = dr d\sigma$ gesetzt wird, und die zweite Integration sich über die Begrenzung des einfallenden, parallel gedachten Lichtes erstreckt. Von dem Einfluss der Brechung an der Oberfläche ist dabei abgesehen.

In dem Falle, wo man die fluorescirende Substanz in Durchsicht beobachtet (Lubarsch) oder von der Seite, ergeben sich ähnliche Ausdrücke in der gleichen Weise.

Um die Erscheinungen bequem zu übersehen, ist es zweckmässig, die Fluorescenzhelligkeit auch auf die Oberfläche der fluorescirenden Substanz zu beziehen. Die Buchstaben mögen wieder die gleiche Bedeutung haben, ferner möge $d\varphi$ ein Element der Oberfläche der fluorescirenden Substanz bezeichnen. Wir betrachten ein Bündel paralleler Strahlen, das im Innern der fluorescirenden Substanz mit der Normalen den Winkel ε', ausserhalb den Winkel ε bildet, und nehmen ferner an, dass die einfallenden anregenden Strahlen mit dem Einfallsloth die Winkel ι' innen und ι aussen bilden, dann ist zunächst, wenn n_1 den Brechungsexponenten für dass einfallende n_2 denjenigen für das erregte Licht bedeutet,

$$\sin \iota' \, n_1 = \sin \iota \text{ und } \sin \varepsilon' \, n_2 = \sin \varepsilon.$$

Ferner wird das austretende Fluorescenzlicht bei der Brechung im Verhältniss

$$\varkappa = 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2(\varepsilon-\varepsilon')}{\sin^2(\varepsilon+\varepsilon')} + \frac{tg^2(\varepsilon-\varepsilon')}{tg^2(\varepsilon+\varepsilon')}\right)$$

geschwächt und ähnlich das einfallende.

Nun liefert das Volumelement $dv = d\varphi \, dr \cos \varepsilon'$ die Strahlung

$$J_{d\varphi} = \varkappa \, d\varphi \, dr \cos \varepsilon' \cos \iota' \, \alpha \, J_\lambda \, k' \, e^{-k' r \cos \iota'} e^{-k r \cos \varepsilon'}.$$

Um das von einer Körperschicht von der Dicke R durch das Oberflächenelement $d\varphi$ ausgesendete Fluorescenzlicht zu finden, hat man den obigen Ausdruck von 0 bis $\frac{R}{\cos \varepsilon'}$ zu integriren und erhält

$$J_{d\varphi} = \varkappa . \varkappa' \, d\varphi \, J_\lambda \, \alpha \, \frac{k' \cos \iota' \cos \varepsilon'}{k \cos \varepsilon' + k' \cos \iota'} \left(1 - e^{-(k' \cos \iota' + k \cos \varepsilon') \frac{R}{\cos \varepsilon'}}\right)$$

677. Die angegebenen Formeln gestatten nun eine Reihe von Folgerungen. Betrachtet man zunächst den letzten Ausdruck für die Helligkeit des Oberflächenelementes, so sieht man, dass derselbe von dem für glühende Körper geltenden Lambertschen Gesetze ganz verschieden ist; für senkrechte Ausstrahlung und senkrechten Einfall des erregenden Lichtes erhält man, bei Vernachlässigung von $\varkappa$ und $\varkappa'$

$$1) \quad J^0_{d\varphi} = d\varphi \, J_\lambda \, \alpha \, \frac{k'}{k' + k}\left(1 - e^{-(k'+k)R}\right).$$

Ferner wird unter den gleichen Bedingungen die Helligkeit, die in der Richtung ε gegen die Normale beobachtet wird

$$2) \quad J^\varepsilon_{d\varphi} = d\varphi \, J_\lambda \, \alpha \, \frac{k' \cos \varepsilon'}{k \cos \varepsilon' + k'}\left(1 - e^{-(k \cos \varepsilon' + k') \frac{R}{\cos \varepsilon'}}\right).$$

$$3) \quad \frac{J^{\varepsilon}_{d\varphi}}{J^{0}_{d\varphi}} = \frac{(k + k')\cos\varepsilon'}{k\cos\varepsilon' + k'} \cdot \frac{1 - e^{(k\cos\varepsilon' + k')R/\cos\varepsilon'}}{1 - e^{-(k' + k)R}}.$$

Für eine unendlich dicke oder sehr concentrirte Lösung vereinfacht sich dies noch zu

$$4) \quad \frac{J^{\varepsilon}_{d\varphi}}{J^{0}_{d\varphi}} = \frac{(k + k')\cos\varepsilon'}{k\cos\varepsilon' + k'}.$$

Die beiden letzten Ausdrücke bezeichnet Lommel als „das Emanationsgesetz für fluorescirende Körper“ und stellt es in Parallele zu dem Lambertschen Gesetze. Er giebt zugleich einige Versuche an, um den Unterschied nachzuweisen.

Setzt man in 1) die Dicke R sehr klein und benutzt solche Concentrationen, dass auch k und k' als klein angesehen werden können, so ist angenähert

$$J^{\varepsilon}_{d\varphi} = d\varphi\, J_{\lambda}\, \alpha\, k' R,$$

also der Dicke der Schicht proportional und von dem Emanationswinkel unabhängig. Lommel sucht dies zu zeigen, indem er verschiedene Paare von Glasplatten übereinander schichtet, die capillare Schichten einer fluorescirenden Flüssigkeit zwischen sich enthalten. Die Helligkeit wächst dann anfangs schnell, später langsamer. Füllt man ferner ein spitzwinkliges Hohlprisma mit einer fluorescirenden Flüssigkeit, so sieht man den dicken Theil heller leuchten als die Prismenkante.

Um die von einem Flächenelemente df, z. B. der Pupille des Auges, aufgefangene Helligkeit zu finden, hat man in (2) einfach $d\varphi = \frac{df}{\cos\varepsilon}$ zu setzen und erhält

$$J^{\varepsilon}_{d\varphi} = df\, J_{\lambda}\, \alpha\, \frac{\cos\varepsilon'}{\cos\varepsilon} \cdot \frac{k'}{k\cos\varepsilon' + k'}\left(1 - e^{-(k\cos\varepsilon' + k')\frac{R}{\cos\varepsilon'}}\right).$$

Man sieht, dass von dem Werthe $J^{0}_{d\varphi}$ an die Helligkeit zunimmt bis zu dem Werthe von ε', der dem streifenden Austritt entspricht. Lommel setzt dabei, wie zuerst E. Hagenbach[1]) bemerkt hat, irrthümlich $\varepsilon = \varepsilon'$ und kommt daher zu einer zu grossen Helligkeitszunahme. Beobachtet man eine freie Flüssigkeitsoberfläche, so ist die Helligkeitszunahme mit steigendem Emanationswinkel nicht sehr stark. Sie ist indess deutlich wahrnehmbar, falls man die Totalreflexion beseitigt, die bei grossen Emanationswinkeln auftritt. Auch hierfür giebt Lommel, der bei dieser Gelegenheit richtig zwischen ε und ε' unterscheidet, einige Versuche an. Man stellt z. B. einen mit Fluoresceinlösung gefüllten Trog in eine Glaswanne mit ebenen Wänden, belichtet von der Seite her durch die Wand der Glaswanne mit parallelem Lichte und

---

1) E. Hagenbach, Fluorescenz nach Stokes Gesetz. Wiedem. Ann. **18**. p. 45—46 (1883).

giesst die äussere Wanne so weit voll Wasser, dass das Fluorescenzgefäss etwa zur Hälfte herausragt. Beobachtet man nun so, dass man in der Höhe der Wasseroberfläche nach der Fluoresceinlösung blickt, so sieht man neben einander die Fluorescenzhelligkeit an der Grenze: Lösung — Glas — Luft und Lösung — Glas — Wasser. Im ersten Falle ist der Emanationswinkel, unter dem man beobachtet kleiner; man sieht dem entsprechend den unteren Theil heller. Dass dies nicht eine Folge ungleicher Intensitätsverluste durch Reflexion ist, lässt sich durch einen einfachen Controllversuch nachweisen, indem man ein Stück weisses Papier unter den gleichen Bedingungen beobachtet.

Man sieht die Helligkeitsdifferenz noch deutlicher, wenn man mit Hülfe eines neben den Trog mit der Fluoresceinlösung in das Wasser gestellten Silberspiegels gleichzeitig unter einem kleinen und grossen Einfallswinkel nach dem fluorescirenden Gefässe blickt. Das Spiegelbild ist alsdann bedeutend heller als das direkte Bild.

Lommel zieht daraus den Schluss, dass das Lambertsche Cosinusgesetz für fluorescirende Substanzen nicht gelte, dass bei diesen die Helligkeit mit wachsendem Emanationswinkel zunehme, und dass sie sich etwa verhielten, wie leuchtende Gase von starkem Absorptionsvermögen.

678. E. Hagenbach, der in einer früheren Arbeit [1]) bei der Berechnung der Intensität der Fluorescenz eben von dem Lambertschen Gesetze ausgegangen war, hat später [2]) die Richtigkeit der Rechnung Lommels zugegeben und dieselbe durch eine Abänderung des Lommelschen Versuches gestützt. Er stellt dabei zwei von parallelen Glaswänden begrenzte und mit Fluoresceinlösung gefüllte Tröge in Wasser und beobachtet unter verschiedenen Winkeln. Die beiden aneinander grenzenden Kästen erscheinen verschieden hell, besonders, wenn man durch ein blaues oder graues Glas hindurch sieht.

Weiter hat Ketteler [3]) einen Einwand gegen die Lommelsche Berechnung darauf gegründet, dass bei der Ableitung des Resultates „die Veränderlichkeit des Extinctionscoefficienten im Innern emittirender Körper, ja selbst der ganze Brechungsvorgang bei Austritt des Lichtes ignorirt worden sei". Dies trifft jedoch, wie man sieht, nicht vollständig zu. Lommel selbst hat den Punkt bei seiner Erwiderung gegen Ketteler [4]) nicht berührt.

Es sei übrigens bemerkt, dass die Berechnung der Intensität des Fluorescenzlichtes, was die Abweichungen vom Lambertschen Gesetz betrifft, in den allgemeineren Untersuchungen enthalten ist, über die in Bd. II dieses Handbuches § 20—22 berichtet worden ist. Es folgt daraus auch ohne weiteres, dass das Fluorescenzlicht, wenn unter grösseren Emanationswinkeln beobachtet, theilweise polarisirt sein muss.

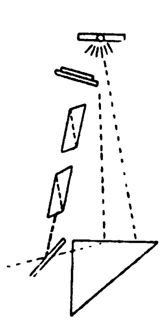
1) E. Hagenbach, Das Stokessche Gesetz. Wiedem. Ann. **8**. p. 369—400 (1879).

2) E. Hagenbach, Fluorescenz nach Stokes Gesetz. Wiedem. Ann. **18**. p. 45—56 (1883).

3) E. Ketteler, Einige Bemerkungen zu Arbeiten der Herren Lommel, Glazebrook und Mathieu, Wiedem. Ann. **15**. p. 613—623 (1882).

4) E. Lommel, Zur Theorie des Lichts. Wiedem. Ann. **16**. p. 427—441 (1882).

In neuester Zeit hat dann wieder Wood den Gegenstand untersucht.[1]) Seine Beobachtungsmethode unterscheidet sich darin von derjenigen Lommels, dass er den Effect der Brechung an der Oberfläche ganz ausschaltet und als fluorescirende Substanz Glas benutzt, das von dem ultravioletten Licht eines Funkens angeregt wird. Dabei wird zunächst das erregte blaue Fluorescenzlicht nur wenig im Glase absorbirt, ausserdem aber besitzt die fluorescirende Schicht nur eine sehr geringe Dicke, da das ultraviolette Licht nur wenig in das Glas eindringt. Die folgende Figur 120 giebt die Versuchsanordnung, mit deren Hülfe Wood und Ives die Helligkeit der Fluorescenz bei verschiedenen Emanationswinkeln gemessen haben. Ein Theil des von dem Funken kommenden Lichtes fällt zunächst auf eine mattirte Glasscheibe, hinter welcher sich ein Stück blaues Glas befindet, dann auf ein paar Nicols, dann auf ein zur Hälfte versilbertes Glas, von dem das Licht in das Auge des Beobachters gelangt. Ein anderer Theil des Lichtes fällt auf eine Kathetenfläche eines Crownglasprismas, die zur Fluorescenz erregt wird. Man sieht durch den nicht versilberten Theil des Glases die Kathetenfläche dicht neben dem Spiegel. Durch Drehung des einen Nicols lässt sich die Intensität des Vergleichslichtes messbar schwächen, dessen Farbe zugleich mit Hülfe einer gefärbten Gelatineschicht derjenigen des fluorescirenden Glases nahezu gleich gemacht werden konnte. Da man in der Hypotenusenfläche das Spiegelbild der Kathetenfläche sieht, lässt sich leicht feststellen, dass die Intensität des Fluorescenzlichtes etwa 30 mal grösser wird, wenn man von einem Emanationswinkel von 0 Grad zu einem solchen von 85⁰ übergeht.


Fig. 120.

Die Abhängigkeit der Helligkeit ist genauer durch die folgende Curve dargestellt, Fig. 121, in welcher als Abscissen die Winkel der Beobachtungsrichtung gegen die fluorescirende Fläche eingetragen sind. Zugleich sind die beobachteten Intensitätswerthe bereits für die an der zweiten Kathetenfläche stattfindende innere Reflexion corrigirt. Die durch die beobachteten Punkte gelegte theoretische Curve ist berechnet unter der Annahme, dass die Intensität der Strahlung eines jeden leuchtenden Molecels unabhängig sei von der Richtung im Glase, d. h. also, dass keine Absorption stattfinde, und

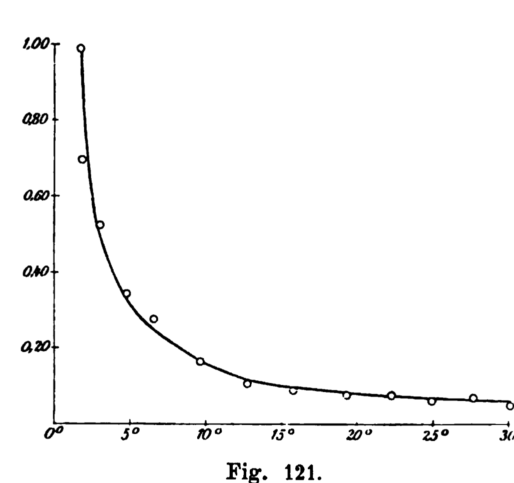


Fig. 121.

1) R. W. Wood, Fluorescence and Lambert's law. Phil. Mag. (6) 11. p. 782-789 (1906). — Physic. Zs. 7. p. 475—477 (1906). — Man vergleiche hierzu auch H. Greinacher,

dass die fluorescirende Substanz sich verhalte, wie ein durchsichtiges leuchtendes Gas. In diesem Falle verdoppelt sich jedesmal die Helligkeit, wenn man die leuchtende Fläche unter dem halben Gesichtswinkel sieht.

Wenn man von der Luftseite her beobachtet, so ist das Verhalten des Prismas nahezu entgegengesetzt: die Helligkeit ist dann am grössten bei senkrechter Beobachtung. Dies erklärt Wood aus der Brechung an der Grenze Glas—Luft. Dies bestätigt sich, wenn man eine dünne Quarzplatte mit etwas Glycerin auf die fluorescirende Kathetenfläche aufklebt. Das Glycerin und der Quarz lassen beide das erregende ultraviolette Licht durch. Beobachtet man nun von der Glasseite her, so erscheint der bedeckte Theil dunkler, beobachtet man von der Luftseite her, so erscheint er heller als die Umgebung.

Im Zusammenhang hiermit wirft Wood die Frage auf, in welcher Weise das Licht der äussersten an der Oberfläche gelegenen emittirenden Schichten durch Refraktion an der Oberfläche beeinflusst werde. Um einen noch ausgesprocheneren Oberflächeneffect zu erhalten, erregt er das Glas sowie Steinsalz durch Kathoden- und Kanalstrahlen. Dabei zeigt sich, dass im ersten Falle die Erscheinungen die gleichen sind wie bei der Fluorescenz. Im zweiten Falle verhält sich jedoch auch die Aussenseite des Glases wie die Innenseite. Doch handelt es sich wahrscheinlich hierbei um einen anderen Prozess. Man findet bei Wood diesen Punkt ausführlich discutirt und mit dem Verhalten phosphorescirender, glühender und radioactiver Oberflächen in Parallele gesetzt.

679. Dass das von fluorescirenden isotropen Körpern ausgesendete Licht entsprechend dem Lichte glühender Flächen bei grösseren Emanationswinkeln polarisirt ist, hat Millikan[1]) gezeigt. Mit einem nach Cornus Angaben eingerichteten Polariscope wurde der Polarisationszustand des Fluorescenzlichtes bei verschiedenen Emanationswinkeln gemessen. Bezeichnet man mit p das Verhältnis $\frac{a^2-b^2}{a^2+b^2}$, wo a und b die Amplituden der beiden parallel der Oberfläche und senkrecht dazu schwingenden Componenten des Fluorescenzlichtes bedeuten, so ergab die Beobachtung im Uranglas Werthe, die von $p = 0.039$ bei einem Austrittswinkel von 50° bis zu $p = 0.358$ bei einem Austrittswinkel von 87.5° stiegen. Berechnet man aus den Fresnel'schen Formeln diese Zahlen, indem man annimmt, dass alles Licht, auch das unmittelbar von der Oberfläche her kommende, beim Austritt nach den Fresnel'schen Formeln gebrochen resp. polarisirt werde, so ergiebt sich 0.058 und 0.351. Aus der durchweg befriedigenden Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen schliesst Millikan, dass in der That die genannte Voraussetzung bei fluorescirenden Körpern angenähert zutreffe.

Ueber die durch Radiotellur hervorgerufene Fluorescenz von Glas, Glimmer und Quarz. Physic. Zs. **7**. p. 225—226 (1906). — Fluorescenz und Lambertsches Gesetz. Physic. Zs. **7**. p. 608—610 (1906). — Die Bezeichnung Fluorescenz bezieht sich hier auf Erregung durch Strahlen von Radiotellur und Polonium.

1) R. A. Millikan, A study of the polarisation of the light emitted by incandescent solid and liquid surfaces. Physic. Rev. **3**. p. 81—99, p. 177—192 (1895).

680. Ausser den bereits besprochenen lassen sich noch eine Reihe weiterer Eigenthümlichkeiten des Fluorescenzlichtes aus den Grundformeln ableiten, in denen die Absorption des einfallenden sowohl wie des erregten Lichtes dargestellt ist. Von denjenigen Schlüssen, welche Lommel[1]) zieht, seien die folgenden wiedergegeben:

1. Vergleicht man das Absorptionsspectrum einer fluorescirenden Schicht mit dem Fluorescenzspectrum, so entspricht im Allgemeinen jedem Maximum der Absorption ein Maximum der Fluorescenz. Die Intensitätsübergänge in dem erregten Spectrum sind jedoch schroffer als die im erregenden Absorptionsspectrum.

2. Nennt man das durch einen dem Absorptionsvermögen k proportionalen Intensitätsgang gekennzeichnete Absorptionsspectrum einer sehr dünnen Schicht das typische Absorptionsspectrum, so gilt für den Vergleich beider Spectra die umgekehrte Regel wie unter (1).

Gegen diesen letzten Satz hat E. Hagenbach eingewendet, dass der Gang der Absorption irrthümlich an Stelle der Transmission zur Characteristik der Helligkeit im Absorptionsspectrum gewählt sei. Berücksichtigt man dies, so hängt das Verhältniss der Intensitäten in beiden Spectren von der Schichtdicke ab. Bedeutet D_1 die Transmission einer Spectralstelle mit dem Absorptionsindex k_1, D_2 dasselbe für den Index k_2, und hat das einfallende Licht die Intensität 1, so ist im Absorptionsspectrum der Schichtdicke R

$$D_1 : D_2 = e^{-(k_1 - k_2) R}.$$

An den entsprechenden Stellen im Fluorescenzspectrum ist das Verhältniss der Fluorescenzintensitäten $F_1 : F_2$, wie aus der Specialisirung der Gl. (3) § 677 folgt, gleich

$$F_1 : F_2 = \frac{k_2}{k_1} \; \frac{k_1 + k'}{k_2 + k'} \cdot \frac{1 - e^{-(k_2 + k')R}}{1 - e^{-(k_1 + k')R}}$$

Nimmt man an, es sei $k_2 > k_1$ und lässt R von 0 bis ∞ wachsen, so sieht man, dass bei ganz dünnen Schichten die Intensitätsunterschiede relativ grösser sind im erregten als im erregenden Spectrum; bei einer gewissen Dicke werden beide Intensitäten gleich, dann tritt das Umgekehrte ein. Es geht daraus hervor, dass man, falls die absolute Intensität des Fluorescenzlichtes reicht, beim Aufsuchen von Maxima der Intensität zweckmässig möglichst dünne Schichten verwendet, ferner, dass sich Maxima der Absorption bereits als Maxima der Fluorescenz im Fluorescenzspectrum bemerkbar machen, wenn sie in Absorption bei Verwendung gleich dicker Schichten noch nicht sichtbar sind. Umgekehrt geht es bei grösseren Dicken.

3. Das Verhältniss des von einer oberflächlichen Schicht ausgesendeten Fluorescenzlichtes zu dem aus dem Innern kommenden wird mit wachsender Absorption grösser.

---

1) E. Hagenbach, Fluorescenz nach Stokes Gesetz. Wiedem. Ann. **18**. p. 50 (1883).

Der Satz leuchtet unmittelbar ein; er folgt, wenn man das Integral L in § 676 zuerst von 0 bis zu einem kleinen Werthe ϱ, dann von ϱ bis R nimmt und das Verhältniss beider Integrale bei verschiedenen Werthen von $k_1 + k_2$ abschätzt.

4. Geht man bei monochromatischer Erregung von schwächer erregenden zu stärker erregenden Strahlen über, so ändern sich die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Farben im erregten Spectrum derart, dass die stärker absorbirbaren Bestandtheile einen verhältnissmässig grösseren Antheil an seiner Zusammensetzung gewinnen,

oder:

Beim Uebergang zu schwächer erregenden Strahlen treten die stärker absorbirbaren Bestandtheile des Fluorescenzspectrums immer mehr gegen die minder absorbirbaren zurück,

oder:

Geht man zu schwächer erregenden Strahlen über, so folgt, da bei allen bekannten Fluorescenzen die brechbareren Strahlen zugleich diejenigen sind, die stärker absorbirt werden, dass das Fluorescenzspectrum sich am brechbareren Ende stärker verkürzt, als am weniger brechbarem Ende.

In der letzten Fassung des Satzes ist zugleich die Folgerung enthalten:

Beim Uebergang zu schwächer erregenden Strahlen erleidet jedes Maximum eine Verschiebung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums.

Der genannte Satz folgt wieder unmittelbar aus dem Ausdrucke für L in § 676. Vereinfacht man diesen, indem man $\cos i = 1$ setzt und annimmt, dass nur ein dünnes Bündel Licht die Flüssigkeit beleuchte, so ist, wenn J_λ ebenfalls gleich 1 gesetzt wird,

$$L = df \alpha k' d\varphi \int_o^R \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_o + r)^2} dr.$$

Somit ist, wenn die Werthe von L, α, k für zwei verschiedene Wellenlängen λ_1 und λ_2 mit den Indices 1 und 2 bezeichnet werden,

$$L_1 : L_2 = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \left(\int_o^R \frac{e^{-(k_1+k')r}}{(r_o + r)^2} dr : \int_o^R \frac{e^{-(k_2+k')r}}{(r_o + r)^2} dr \right).$$

Ist nun $k_1 > k_2$, so ist das Verhältniss der beiden in der Klammer stehenden Integrale kleiner als 1. Lässt man bei festem k_1 und k_2 die Absorptionsfähigkeit der erregenden Strahlen, d. h. k' wachsen, so nähert sich der Ausdruck in der Klammer der Einheit, somit das Verhältniss $L_1 : L_2$ dem Werthe $\alpha_1 : \alpha_2$; die Grösse $L_1 : L_2$ wächst also

Die letzte Folgerung Lommels lässt sich leicht unmittelbar ableiten, wenn man wie bei der Begründung des zweiten Satzes für die Fluorescenzhelligkeit den Ausdruck

$$F = c \alpha \frac{k'}{k + k'} \left(1 - e^{-(k+k')R}\right)$$

zu Grunde legt und R so gross wählt, dass man das zweite Glied in der Klammer gegen das erste vernachlässigen kann. Dann stellt

$$F = c\,\alpha\,\frac{k'}{k+k'}$$

den Gang der Helligkeit im beobachteten Spectrum dar. Bezeichnet ν die Schwingungszahl des Lichtes, so würde bei Vernachlässigung der Absorption des Fluorescenzlichtes das Maximum bei demjenigen Werthe ν liegen, für welchen

$$\frac{d\alpha}{d\nu} = o$$

ist. Dies wäre also die ideale Lage des betreffenden Maximums. Die wirkliche entspricht der Gleichung

$$\frac{k'}{k+k'}\,\frac{d\alpha}{d\nu} - \alpha\,\frac{k'}{(k+k')^2}\,\frac{dk}{d\nu} = o \qquad \text{oder}$$

$$\frac{d\alpha}{d\nu} - \frac{\alpha}{k+k'}\,\frac{dk}{d\nu} = o$$

Da, wie bereits oben bemerkt, bei allen fluorescirenden Substanzen die Absorption an der brechbareren Seite des Fluorescenzstreifens stärker ist, so ist $\frac{dk}{d\nu}$ positiv. Es muss daher ν einen solchen Werth haben, dass auch $\frac{d\alpha}{d\nu}$ positiv wird, d. h. einen Werth, welcher kleiner ist als der der Gleichung

$$\frac{d\alpha}{d\nu} = o,$$

d. h. der idealen Lage des Fluorescenzmaximums entsprechende. Da nun $\frac{\alpha}{k+k'}$ mit abnehmendem k' zunimmt, so wird $\frac{d\alpha}{d\nu}$ um so grösser, je kleiner das Erregungsvermögen der einfallenden Strahlen ist, d. h. das Maximum rückt immer mehr nach dem rothen Ende hin.

5) Man findet bei Lommel noch weitere Sätze über die Aenderung der Farbenzusammensetzung des Fluorescenzlichtes mit der Entfernung, aus der man beobachtet, über die zwischen Lommel und Hagenbach eine Auseinandersetzung stattgefunden hat. (Vgl. § 615.) Das Resultat ist, dass die Zusammensetzung des Fluorescenzlichtes constant ist, wenn die ganze Oeffnung des beobachtenden optischen Apparates von dem fluorescirenden Theil der Flüssigkeit erfüllt ist, dass dagegen die Zusammensetzung sich ändert, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, und zwar treten bei Beobachtung aus grösserer Entfernung die weniger absorbirbaren Strahlen relativ zu den stärker absorbirbaren mit grösserer Intensität auf.

Ueber die Berechnungen Lommels über den Einfluss der Concentration soll weiterhin im Zusammenhang berichtet werden.

681. Der Werth der Betrachtungen Lommels liegt darin, dass zuerst in klarer Weise festgestellt wird, in welcher Weise die Absorption, die das Fluorescenzlicht selbst im fluorescirenden Körper erfährt, modificirend auf das Spectrum einwirkt. Zugleich ergeben sich daraus Regeln für die Beurtheilung der verschiedenen Methoden zur Feststellung der Lage und der Grenzen der Fluorescenzmaxima, ferner als besonders wichtiges Resultat die Regel,

dass infolge der Absorption wechselnde Verschiebungen der Fluorescenzmaxima nach dem rothen Ende des Spectrums eintreten. Dem entspricht die leicht auch durch directe Beobachtung zu bestätigende Thatsache, dass viele fluorescirende Lösungen eine andere Farbennuance zeigen, je nach der Richtung, in der man sie beobachtet, und je nach der Dicke der leuchtenden Schicht. Man vergleiche hierzu die Darstellung des Streites um die Stokessche Regel in Abschnitt I.

Will man also die Intensitätsverhältnisse im Fluorescenzspectrum frei von dem Einfluss der Absorption beobachten, so muss man entweder die letztere möglichst ausschalten, oder das Spectrum wegen der Absorption corrigiren.

Der erste Weg ist fast ausschliesslich von den älteren Beobachtern eingeschlagen worden und besteht darin, möglichst dünne Schichten und — wie gleich vorausgreifend bemerkt sein möge — wenig concentrirte Lösungen zu verwenden und eventuell das Licht streifend auffallen zu lassen. Ueber Beobachtungen mit Hülfe dieser Vorsichtsmaassregel ist bereits im historischen Theile berichtet worden.

Der zweite Weg, der bei allen Körpern, bei welchen Absorptionsstreifen sehr nahe an Fluorescenzstreifen liegen, allein brauchbare Resultate liefert, wird von Nichols und Merritt [1]) und Wick [2]) benutzt.

Nichols und Merritt schätzen den mittleren Weg des Fluorescenzlichtes in dem fluorescirenden Körper, zeichnen die Absorptionscurve für diese Dicke mit Hülfe der an einer anderen Dicke bestimmten Transmissionscurve und corrigiren die beobachtete Fluorescenzcurve, indem sie die Ordinaten entsprechend der Absorptionscurve vergrössern. So wird angenähert der Einfluss der Absorption eliminirt, wenn auch nur roh.

682. Wick verwendet sowohl ein rechnerisches wie ein graphisches Verfahren. Das erste bezieht sich auf die spezielle benutzte Beobachtungsmethode. Bei derselben kommt, wie bereits erwähnt, das erregende Licht senkrecht zur Beobachtungsrichtung. Die fluorescirende Substanz befindet sich unmittelbar vor dem Spalt des Photometers. Durch jeden Punkt des Spaltes geht alsdann ein durch die Oeffnung der Collimatorlinse gegebener Kegel, der aus der Flüssigkeit das Stück herausschneidet, das den betreffenden Punkt des Spaltes im Gesichtsfeld des Fernrohres beleuchtet. Wo an der Vorderfläche des Flüssigkeitsgefässes ein Theil des Kegels durch die Wand des Gefässes abgeschnitten wird, wird dieser Theil durch das infolge der Totalreflexion auftretende Spiegelbild ersetzt. Wick macht nun zunächst die freilich nicht zutreffende Annahme, dass der ganze Querschnitt dieses fluorescirenden Flüssigkeitskegels gleich hell sei. Zerlegt man ferner den Kegel durch Schnitte senkrecht zur Collimatorachse in Scheiben von der Dicke dx

---

1) E. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. Physic. Rev. **18**. p. 410—412 (1895).

2) G. Wick, A spectro-photometric study of the absorbing power and the fluorescence of resorufin. Physic. Rev. **24**. p. 376—378 (1907).

und misst dx vom Spalte aus, so erscheint bekanntlich jede dieser Scheiben gleich hell, da sie die ganze Oeffnung des Collimators erfüllt. Wick schliesst also, dass, abgesehen von der Absorption, jede dieser Scheiben die gleiche Lichtmenge $di = k dx$ zum Spalte senden würde, wo k Function der Wellenlänge ist. Infolge der Absorption wird nun, wenn β den Absorptionscoefficienten bezeichnet

$$di = kdxe^{-\beta x},$$

also das ganze zu dem betreffenden Punkte gelangende Licht

$$i = k \int_0^a e^{-\beta x} dx,$$

wenn a die Dicke der fluorescirenden Schicht bedeutet. Daher ist

$$k = \frac{\beta i}{1 - e^{-\beta a}}.$$

Da nun das gesammte Licht J, das den Spalt trifft, dem Lichte in dem betrachteten kurzen Spaltstück proportional ist, so ist J proportional i. Ferner setzt Wick die Fluorescenzhelligkeit pro Einheit des Volumens gleich f und hat so, bis auf einen constanten Factor,

$$f = \frac{\beta J}{1 - e^{-\beta a}}.$$

Hierin ist J die beobachtete Intensität. Misst man β und α, so kann man f bis auf einen Proportionalitätsfactor berechnen. Der Intensitätsverlauf f wird das „typische Fluorescenzspectrum" genannt. Es sei jedoch bemerkt, dass der auf diese Weise erhaltene Werth von f nur in gewissem Sinne typisch genannt werden kann, da erstens die Veränderung der Intensität im Querschnitt, zweitens der Intensitätsverlauf im erregenden Lichte und drittens die während der Fluorescenz neu auftretende „Fluorescenzabsorption" vernachlässigt sind.

Bei dem graphischen Verfahren misst Wick die Helligkeit einer fluorescirenden Schicht, wenn sich zwischen derselben und dem Spalte verschiedene Dicken derselben, aber nicht zur Fluorescenz erregten Lösung befinden. Sie erhält so für verschiedene Wellenlängen Curven, die den Gang der Intensität bei constanter Schichtdicke und constanter Erregung für variable absorbirende Schicht wiedergeben. Durch Extrapolation der Curven für die absorbirende Schichtdicke 0 wird die Intensität des „typischen Spectrums" gewonnen.

Einige Beispiele mögen die Grösse der Correctionen und die Bedeutung illustriren, die sie für die richtige Auffasssung des Fluorescenzspectrums haben.

Die folgende Fig. 122 zeigt zunächst den Einfluss der Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen dem fluorescirenden Theil der Lösung und dem Spalte D_1, D_2 und D_3 stellen in willkürlichen Ordinaten die Helligkeit einer Schicht von 1 mm Dicke dar, wenn sich zwischen dem Spalt und der Flüssigkeit der

Schicht 1, 2 oder 3 mm Lösung befanden. Man sieht, wie das Maximum scheinbar nach dem Roth wandert. Die Fig. 123 giebt, gleichfalls in willkürlichen Ordinaten, die beobachteten Intensitätscurven für 6 verschiedene

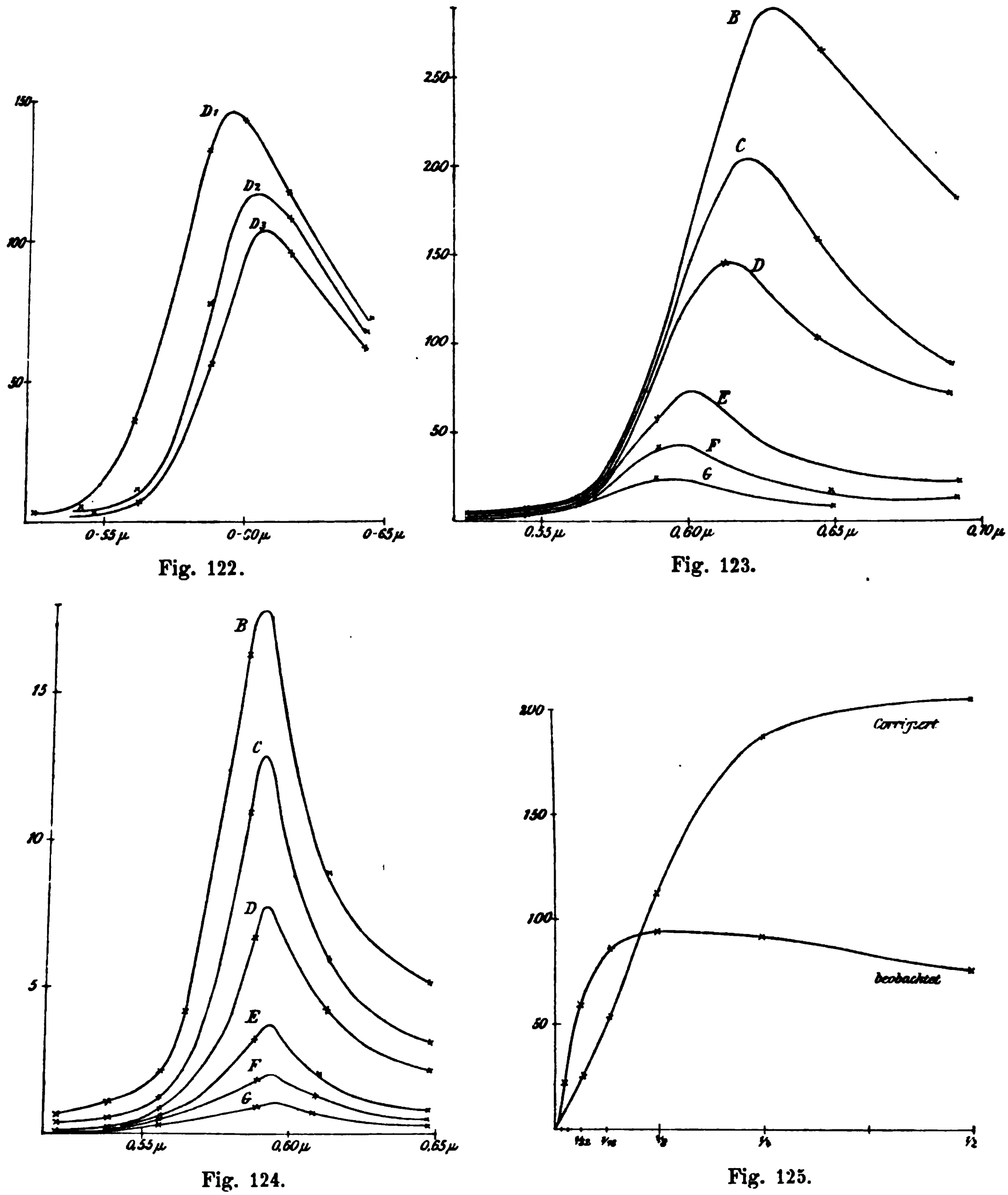


Fig. 122. Fig. 123.

Fig. 124. Fig. 125.

Concentrationen. Die folgende Fig. 124 zeigt dieselben Curven, durch Rechnung corrigirt. Man sieht, wie sich der Character der Curven total geändert hat, die scheinbare Verschiebung der Maxima ist verschwunden. Wie gross die Correctionen sind, zeigt besonders die folgende Fig. 125 in welcher als

Abscissen Concentrationen in Bruchtheilen einer Normallösung, als Ordinaten, in willkürlichem Maasse, die Intensitäten der Wellenlänge 5890 im erregten Spectrum bei Anregung mit weissem Lichte eingetragen sind. Man sieht, dass die Differenzen zwischen den beobachteten und corrigirten Werthen durchweg von derselben Grössenordnung sind wie die beobachteten Werthe.

Die folgende Tabelle zeigt das gleiche in Zahlen, ausserdem geht aus ihr hervor, dass die beiden Correctionsverfahren im Ganzen ähnliche Correctionen liefern. Die Tabelle bezieht sich auf die Concentration $\frac{1}{4}$ der „Originallösung". An der ersten Stelle steht die Wellenlänge λ, f_1 bedeutet die beobachtete, f_1' die durch Rechnung corrigirte, f_2 die an einer Schicht von 1 mm Dicke gemessene Intensität, wenn 1.5 mm Flüssigkeit sich zwischen Spalt und Schicht befanden, f_2' die graphisch corrigirten Intensitäten; unter f_3 setze ich die Werthe, die man erhält, wenn man f_1' mit einem solchen Factor multiplicirt, dass für 5890 die Intensitäten von f_2' und f_1' gleich werden; endlich stehen unter Δ_1 die Differenzen von f_3 und f_1', unter Δ_2 die Differenzen $f_1'-f_1$.

λ	f_1	f_1'	f_2	f_2'	f_3	Δ_1	Δ_2
5240	1.77	2.841					+ 1.071
5420	1.86	4.436	2.83	3	7.59	+ 4.56	+ 2.576
5620	3.46	10.98	9.075	13.8	18.8	+ 5	+ 7.52
5890	30.29	60.44	71.38	103.5	103.4		+ 30.15
6140	79.46	33.34	88.07	95	56.57	— 38.43	— 46.12
6460	86.06	19.31	51.46	52.3	33	— 19.3	— 67.29

Man sieht aus der Tabelle, dass die Correctionen und auch die Differenzen zwischen den auf verschiedenen Wegen corrigirten Zahlen ganz enorm sind und in einzelnen Fällen die gemessenen Grössen fast um das dreifache übertreffen. Daraus scheint mir hervorzugehen, dass man den erhaltenen Zahlen nur eine qualitative Bedeutung beilegen darf. Nimmt man die Schwierigkeit der photometrischen Messungen an schwachstrahlenden Substanzen zusammen mit der Bedeutung und Unsicherheit der Correctionen für die Absorption, so erkennt man, welche Hindernisse noch zu überwinden sind, bis auch nur ein einziges Fluorescenzspectrum einer Substanz, die merkliche Absorption für das Fluorescenzlicht besitzt, quantitativ bekannt ist, und welche Aufgabe hier noch zu lösen bleibt. Aus diesem Grunde ist auch der Einfluss der Absorption in den letzten §§ ausführlich erörtert worden.

d) Einfluss der Concentration.

683. Schon den ersten Beobachtern ist die Thatsache aufgefallen, dass sehr verdünnte Lösungen noch bedeutende Fluorescenz zeigen. Die Wahrnehmung ist dann unzählige Male neu beschrieben worden und hat zu practischen Anwendungen geführt. So hat man z. B. den unterirdischen Lauf von Flüssen festgestellt, indem man das Wasser oberhalb der zu untersuchenden

Stelle mit Fluorescein färbte[1]). Ferner hat man physiologische Versuche mit fluorescirenden Substanzen angestellt, die sich auf die gleiche Eigenschaft stützen.[2]) Weiter hat man fluorescirende Substanzen als Indicatoren vorgeschlagen.[3]) Am weitesten hat neuerdings Spring[4]) die Verdünnung getrieben. Er will aus der Erscheinung eine obere Grenze für die Theilbarkeit der Materie herleiten, die noch tiefer liegt, als die aus dem Geruch, der Farbe, der Capillarität abgeleiteten Grenzen. Dies gelingt in der That, wenn Fuchsin und Fluorescein benutzt und mit electrischem Licht, in optisch leerem Wasser gelöst, beobachtet wurden. Spring löst 0.0023 gr Fluorescein in 230 ccm Wasser. Hiervon nimmt er 10 ccm und löst in 100 ccm Wasser u. s. f. Dann ist bei der 10ten bis 11ten Verdünnung die Fluorescenz eben noch sichtbar, wenn die Farbe von gleichbehandelten Lösungen von Jodgrün etc. längst verschwunden ist. Es wird somit $\frac{1}{1000}$ trilliontel gr nachgewiesen, und man erhält als obere Gewichtsgrenze für ein Molecül, falls man annimmt, dass in jedem mm^3 mindestens eins enthalten sei, $2.5 \,.\, 10^{-21}$ gr. Dies ist nur 7000 mal grösser, als die aus der kinetischen Gastheorie abgeleiteten Werthe.

Geht man andererseits zu concentrierteren Lösungen über, so nimmt die Fluorescenzhelligkeit zuerst zu, dann ab. Auch hier hat Stokes wieder die ersten zuverlässigen Beobachtungen angestellt[5]) und es ausgesprochen, dass, wenn diese Ausdrucksweise einmal erlaubt ist, das Beersche Gesetz im Allgemeinen nicht für die Fluorescenz gilt, es gelte nur für starke Verdünnungen. Auch hat Stokes bereits den Einfluss bemerkt, den kleine Zusätze von Chemicalien auf die Fluorescenzfähigkeit ausüben können; besonders wirkten Spuren von HCl stark herabsetzend.

Dann hat Pierre[6]) die Beobachtungen wiederholt und constatirt, dass Säuren und Alcalien auf die verschiedenen Substanzen ganz verschieden einwirken können, so dass sich keine allgemeine Regel angeben lässt. — Zahlreiche ältere Angaben aus der gleichen Zeit, die nichts Neues bringen, übergehe ich.

---

1) Ein Beispiel von vielen: 10 kg Fluoresceinlösung liessen, in Spalten und Löcher des Donaubettes gegossen, nach 50 Stunden die Ache fluoresciren (Athenäum 1878).

2) Auch hier möge ein Beispiel genügen. K. Wessely, Ueber die Fluorescenzerscheinungen am Auge und die Ausscheidung des Fluoresceins aus dem Körper. His-Engelmann, Arch. f. Physiol. 1903, p. 548—549. — Galle und Urin enthalten mehr, als im Körper kreist (0.025 gr.), Speichel und Thränenflüssigkeit nichts.

3) Man sehe z. B. J. Regnault, Chem. Centrbl. 1875, p. 727, der H_2SO_4 mit Chinin, Krüger, Chem. Ber. **9.** p. 1572 (1876), der freie Säuren mit Fluorescenz nachweisen will.

4) W. Spring, Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes. Acad. Roy. de Belg. Bull. class. sc. 1905, p. 201—211.

5) Vergl. Abschnitt I § 589.

6) V. Pierre, Beiträge zur genaueren Kenntniss der Gesetze der Fluorescenzerscheinungen. Wien. Ber. **53.** (I.) p. 704—727 (1866). — Ueber die Anwendung der Fluorescenz zur Erkennung von fluorescirenden Stoffen in Mischungen mit anderen fluorescirenden Stoffen. Prag. Ber. 1862. **2.** p. 66—82. — Ergebnisse einiger Untersuchungen mit Aesculin und Fraxin nebst den Fluorescenzerscheinungen beim Purpurin. Prag. Ber. 1863. **2.** p. 82—85.

Lommel[1]) stellt Betrachtungen an über den Factor α in den Gleichungen der §§ 676 ff., der den Bruchtheil des absorbirten Lichtes bezeichnet, der in der Volumeneinheit in Fluorescenzlicht umgewandelt wird. Lommel schliesst, dass die Grösse α mit steigender Concentration immer mehr abnehmen müsse. Denn je näher die Molecüle der fluorescirenden Substanz an einander gerückt würden, um so grösser würden die Kräfte, die sie auf einander ausübten, und um so grösser auch der Bruchtheil des absorbirten Lichtes, der in Wärme statt in Fluorescenzlicht umgewandelt werde. Benutzt man wieder, wie in § 680, den Ausdruck

$$L = d\varphi\, df\, \alpha\, k' \int_0^R \frac{e^{-(k+k')r}}{(r_0+r)^2}\, dr$$

zur Darstellung der Fluorescenzhelligkeit, so nimmt nach Lommel α mit steigender Concentration ab, während der Absorptionscoefficient für das erregende Licht mit der Concentration zunimmt. Daraus folgt, übereinstimmend mit der Erfahrung, dass für gewisse Werthe von α und k' ein Maximum eintreten muss.

Weiterhin nimmt Lommel an, dass bei steigender Concentration die Absorptionscoefficienten für die verschiedenen Farben im gleichen Verhältniss wachsen. Dann folgt, genau wie bei der Ableitung des Satzes 4 in § 680 der Satz:

„Die Farbenmischung des Fluorescenzlichtes ändert sich mit wachsender Concentration derart, dass die stärker absorbirbaren Bestandtheile immer mehr gegen die minder absorbirbaren zurücktreten".

Da die letzteren durchweg eine grössere Wellenlänge haben, so folgt also eine Verschiebung des Intensitätsmaximums nach dem rothen Ende resp. bei directer Beobachtung eine entsprechende Aenderung der Farbennuance.

Auch dies wird durch die Erfahrung bestätigt. Bei concentrirteren Lösungen von Naphthalinroth wird z. B. die Farbe immer röthlicher, diejenige des Eosins grünlich. Besonders deutlich sieht man die von den verschiedensten Beobachtern immer wieder beschriebene Erscheinung an den in Figur 126 p. 987 wiedergegebenen Curven von Wick, die sich auf Resorufin steigender Concentration beziehen (von G bis B). Wie bereits früher bemerkt, ist bei Resorufin die Verschiebung allein durch die Absorption bedingt.

684. Gegen den genannten Satz von Lommel hat E. Hagenbach[2]) Einwendungen erhoben, die er jedoch später[3]) zurückgezogen hat. In der sich hieran anschliessenden Discussion macht Lommel noch die erwähnenswerthe Bemerkung, dass man, um den beschriebenen Unterschied der Farbennuancen deutlich zu sehen, nicht eine stark fluorescirende Naphthalinroth-

1) E. Lommel, Ueber die Intensität des Fluorescenzlichtes. Pogg Ann. **160**. p. 76 (1876).

2) E. Hagenbach, Das Stokessche Gesetz. Wiedem. Ann. **8**. p. 369—400 (1879).

3) E. Hagenbach, Fluorescenz nach Stokes Gesetz. Wiedem. Ann. **18**. p. 45—56 (1883).

lösung zum Vergleich wählen dürfe, dass man vielmehr eine sehr verdünnte, schwach fluorescirende mit einer concentrirten, stark fluorescirenden Lösung vergleichen müsse.

Messungen an Naphthalinroth und Eosin hat Stenger[1]) unter Berücksichtigung dieser Regel angestellt und in der That bestätigt, dass das Maximum der Fluorescenz sich mit steigender Concentration nach dem rothen Ende des Spectrums verschiebt. Ebenso bestätigt Stenger die übrigen bereits in § 680 angeführten Sätze Lommels.

Veranlasst durch die Versuche E. Wiedemanns[2]) über die Umwandlung von Fluorescenz in Phosphorescenz durch Zusatz von Gelatine oder Collodium und durch eigene Versuche über den Einfluss des Lösungsmittel auf Fluorescenzspectra, auf die später einzugehen sein wird, spricht Stenger[3]) den Gedanken aus, dass der Gang der Fluorescenzhelligkeit bei wachsender Concentration darin seine Erklärung finde, dass das physicalische Molecel bei hoher Concentration complicirter sei, als in verdünnter Lösung. Er zieht also zum ersten Mal die Disgregation der Molecüle in Lösungen zur Erklärung der Fluorescenzerscheinungen mit heran.

685. Fast gleichzeitig hiermit stellt Walter Messungen über den Einfluss von Concentrationsänderungen an. In einer ersten Arbeit[4]) definirt er das Fluorescenzvermögen als den Quotienten der Fluorescenzhelligkeit, dividirt durch die Absorption und stellt, wie früher Lommel (vergl. § 683), den Satz auf, dass das Fluorescenzvermögen einer fluorescirenden Flüssigkeit mit zunehmender Verdünnung unaufhörlich wachse. Er schliesst diesen Satz aus Versuchen, bei welchen die Absorption von Lösungen des Fluoresceins und des Magdalaroths und die Fluorescenzhelligkeit bei Erregung mit weissem Lichte mit einem Vierordtschen Apparat photometrirt wurden. Der Quotient der Zahlen, die nicht für die Absorption des Fluorescenzlichtes corrigirt werden, führt zu der genannten Folgerung.

In einer zweiten Arbeit[5]) nimmt Walter diese Folgerung jedoch zurück und stellt statt ihrer den Satz auf: „Das Fluorescenzvermögen wächst mit zunehmender Verdünnung zuerst schnell, dann immer langsamer und langsamer, um bei den grössten Verdünnungen constant zu werden.“ Walter legt seinen Messungen diesmal eine Modification der Lommelschen Berechnung der Fluorescenzhelligkeit zu Grunde. Ein dünnes Bündel parallelen,

---

1) F Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. **28**. p. 215—219 (1886).

2) E. Wiedemann, Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz. Wiedem. Ann. **34**. p. 446–463 (1888). — Verh. Phys. Med. Soc. Erlangen. 7. März, 1. Aug. 1887.

3) F. Stenger, Ueber die Gesetzmässigkeiten im Absorptionsspectrum eines Körpers. Wiedem. Ann. **33**. p. 577—586 (1888) siehe p. 586.

4) B. Walter, Die Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der Concentration. Wiedem. Ann. **34**. p. 316—326 (1888).

5) B. Walter, Die Aenderung des Fluorescenzvermögens mit der Concentration. Wiedem. Ann. **36**. p. 502—518 (1889).

homogenen Lichtes von der Intensität 1 falle senkrecht von oben auf die zu untersuchende Lösung. x bezeichne die von der Oberfläche aus gerechnete Tiefe in der Schicht, deren Gesammtdicke gleich 1 sei. Ferner bedeute a den Durchlasscoefficienten des benutzten Lichtes, d. h. also den von der Schicht 1 durchgelassenen Bruchtheil der Intensität 1. Dann wird in der Einheit des Querschnittes der zwischen x und $x + dx$ gelegenen Schicht der Betrag

$$- a^x dx \, lna$$

absorbirt. Der Bruchtheil f hiervon werde in Fluorescenzlicht verwandelt. Dann ist $- fa\, dx\, lna$ die Intensität des letzteren und f, wie früher, das Fluorescenzvermögen. Es werde nunmehr dasjenige Licht beobachtet, das unter einem Winkel α innerhalb der Flüssigkeit auf die Oberfläche auftrifft (Walter berücksichtigt die Brechung an der Oberfläche nicht mit und erhält daher einen unrichtigen Ausdruck). Dann legt das beobachtete Licht in der Flüssigkeit den Weg $x \sec \alpha$ zurück, wird also, wenn sein Durchlasscoefficient a_1 heisst, auf

$$- gf a^x a_1^{x \sec \alpha} dx \, log a = - gf (ab)^x dx \, log a$$

geschwächt, wenn zur Abkürzung $a_1^{\sec \alpha} = b$ gesetzt wird, und g einen echten Bruch bedeutet, der von der Beobachtungsrichtung abhängt. Dabei ist a_1 von der Wellenlänge abhängig. Walter wählt eine bestimmte feste Wellenlänge, und zwar für das erregende Licht E 95 F und für das erregte E bis E 35 F, wobei Sonnenlicht benutzt wird. Kann man ferner die Grösse g als constant ansehen, d. h. die Dicke der Flüssigkeitsschicht gegenüber ihrem Abstande vom Spalte vernachlässigen, so ergiebt sich die gesammte Lichtmenge durch Integration über x, also

$$F = gf \, log\, a \int_0^1 (a\, b)^x dx = gf \frac{(1 - ab) log\, a}{log\, ab}.$$

Es sei bemerkt, dass auch dieser Ausdruck nicht streng ist, da er die Beleuchtung des Spaltes mit parallelem Lichte voraussetzt, und nicht berücksichtigt, dass man zur Ausnutzung des Spectrophotometers einen Lichtkegel von der Winkelöffnung des Collimatorrohres anwenden muss. Walter vereinfacht die Gleichung für f noch weiter, indem er für die benutzten Fluoresceinlösungen die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes annimmt. Da stets verschiedene Concentrationen derselben Substanz untersucht werden, so ist der Quotient $log a / log ab$ eine Constante, die weggelassen werden kann, wenn es sich nur um relative Messungen handelt. Man erhält also unter Weglassung aller constanten Factoren

$$f \backsim \frac{F}{1 - ab}.$$

Hierin werden F, a und b gemessen und f als Fluorescenzhelligkeit definirt.

Zu den Versuchen wurde eine concentrirte Lösung von Fluorescein in concentrirter wässriger NH_3-Lösung benutzt. Erst bei einer Verdünnung $1/25$ zeigen sich die ersten, schwachen Spuren von Fluorescenz, bei weiterem Verdünnen steigt die Fluorescenzhelligkeit schnell, um bei 100facher Verdünnung messbar zu werden. Bezeichnet man die Concentration dieser Lösung mit $1/1$, so geht Walter bis zu wässrigen Verdünnungen $1/65536$. Durch Zusatz von 2 bis 3% concentrirter NH_3-Lösung muss zugleich dafür gesorgt werden, dass das Fluoresceinsalz sich bei fortschreitender Verdünnung nicht zersetzt. Die geprüften Lösungen befinden sich in 2 mm dicker Schicht in horizontalen Gefässen, in denen sie mit einem Bündel parallelen Sonnenlichtes beleuchtet werden. In 100 bis 200 mm Entfernung von der Oberfläche befindet sich ein Reflexionsprisma von 60°, das das Fluorescenzlicht auf den Spalt des Photometers wirft. Als Vergleichslichtquelle dient eine Fluoresceinlösung von constanter Concentration. Auf eine Besprechung der zahlreichen Fehlerquellen der Messungen kann hier nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, dass Walter findet, dass das Beer'sche Gesetz bei stärkeren Concentrationen als $1/8$ nicht mehr gilt. Doch hat die Vernachlässigung dieser Abweichung geringen Einfluss, weil bei diesen Concentrationen der Factor $1/(1-ab)$ bereits den Werth 1 besitzt.

In der folgenden Tabelle ist zunächst der Werth des Factors $1/(1-ab)$ für verschiedene Verdünnungen gegeben.

Concentr.	1/65536	1/32768	1/16384	1/8192	1/4096
$1/(1-ab)$	100	47.6	23.8	12.2	6.3
Concentr.	1/2048	1/1024	1/512	1/256	1/128 u. f.
$1/(1-ab)$	3.4	2.0	1.33	1.07	1.00

In der nächsten Tabelle bedeuten die Zahlen unter C die beiden Concentrationen, deren Fluorescenzhelligkeiten verglichen werden. Unter $f_1:f_2$ steht das Verhältniss ihrer Fluorescenzhelligkeiten. Die Zahlen sind Mittelwerthe aus 10—20 Messungen.

C	$f_1:f_2$	C	$f_1:f_2$
$\frac{1}{2}:\frac{1}{1}$	4.39	$\frac{1}{512}:\frac{1}{1024}$	0.95
$\frac{1}{4}:\frac{1}{2}$	2.32	$\frac{1}{1024}:\frac{1}{512}$	0.96
$\frac{1}{8}:\frac{1}{4}$	1.38	$\frac{1}{2048}:\frac{1}{1024}$	1.005
$\frac{1}{16}:\frac{1}{8}$	1.12	$\frac{1}{4096}:\frac{1}{2048}$	0 99
$\frac{1}{32}:\frac{1}{16}$	1.10	$\frac{1}{8192}:\frac{1}{4096}$	1.11
$\frac{1}{64}:\frac{1}{32}$	0.995	$\frac{1}{16384}:\frac{1}{8192}$	0.995
$\frac{1}{128}:\frac{1}{64}$	0.98	$\frac{1}{32768}:\frac{1}{16384}$	1.08
$\frac{1}{256}:\frac{1}{128}$	0.985	$\frac{1}{65536}:\frac{1}{32768}$	1.06

Aus den rechts stehenden Zahlen schliesst Walter den angeführten Satz. Weiter findet er, dass die Resultate die gleichen werden, unabhängig davon, welche Wellenlänge man zur Anregung der Fluorescenz benutzt. Insbesondere folgt aus dem Werthe des Factors $1/(1-ab)$, der von der Concentration $^1/_{128}$ ab gleich 1 wird, dass für alle Farben von dieser Concentration ab $f = F$ ist (abgesehen von der Ungültigkeit des Beer'schen Gesetzes), und ferner, dass auch bei Anregung mit weissem Lichte die Fluorescenzhelligkeit dem Fluorescenzvermögen proportional ist. Man kann also bei sehr concentrirten Lösungen mit weissem unzerlegtem Sonnenlicht arbeiten und so zu sehr concentrirten Lösungen vordringen. Walter führt dies aus und kommt dabei zu einer Concentration, die $^1/_8$ einer Lösung beträgt, in welcher 4.53g Fluorescein in 6 ccm NH_3 und 14 ccm H_2O gelöst waren. Der Wert von $f_1 : f_2$ steigt hierbei bis auf 6.5.

686. In einer dritten Arbeit[1]) endlich stellt Walter eine Theorie der beobachteten Aenderung auf, die an den Stenger'schen Gedanken anknüpft. Es ist bereits in Band III § 10 über die Schlüsse berichtet worden, die Walter an seine Prüfung des Beer'schen Gesetzes knüpft und ebenso über die sich an die experimentellen Ergebnisse anschliessende Discussion mit Boehlendorff und E. Wiedemann. Ich kann mich daher an dieser Stelle auf wenige Bemerkungen beschränken. Walter unterscheidet Ganz- und Halblösungen. In den ersteren, die allein dem Beer'schen Gesetze folgen und für die die Analogie mit den vollkommenen Gasen gilt, sind alle „Molecüle" vollkommen isolirt, in den andern nur theilweise. Es gelten die Sätze:

„Jedes einzelne Molecül eines in Lösung befindlichen fluorescirenden Körpers verwandelt, solange es in diesem Einzelzustande verbleibt, stets denselben Bruchtheil einer absorbirten Lichtintensität in Fluorescenzlicht, wie gross auch in dem Lösungsmittel sein Abstand von den Nachbarmolecülen sein möge",

oder auch

„Absorptions- und Fluorescenzvermögen eines in Lösung befindlichen Einzelmolecüls bleiben, solange dieser Einzelzustand dauert, durch alle Verdünnungen hindurch constant."

Weiter unterscheidet Walter zwischen der Absorption der Einzelmolecüle und derjenigen der Complexe. Nur die erstere errege Fluorescenz, die zweite dagegen nicht. Bei steigender Concentration nehme das Fluorescenzvermögen einer fluorescirenden „Halblösung" aus dreifachem Grunde immer mehr ab, „einmal, weil immer mehr Einzelmolecüle da seien, zweitens, weil die entstehenden Molecülgruppen bei der Absorption einen immer grösseren

1) B. Walter, Ueber den Nachweis des Zerfalls von Moleculargruppen in Lösungen durch Fluorescenz- und Absorptionserscheinungen. Wiedem. Ann. **36**. p. 518—532 (1889).

Theil des auffallenden Lichtes für sich in Anspruch nehmen, und drittens, weil dieselben auch die Ausstrahlung des bereits gebildeten Fluorescenzlichtes immer mehr verdecken". Zur näheren Beschreibung der eintretenden Erscheinungen und zur unmittelbaren Auffindung der „kritischen Concentration", bei welcher die „Halblösung" in die „vollkommene Lösung" übergeht, verwendet Walter das bereits in § 656 besprochene Verfahren, ein Spectrum seitlich auf die in einem Glastroge befindliche fluorescirende Flüssigkeit auffallen zu lassen und von oben her die Vertheilung und Helligkeit des erregten Fluorescenzlichtes zu beobachten. Mit zunehmender Fluorescenzfähigkeit nähert sich das Product aus der Länge der Strecke, über welche das Fluorescenzlicht längs der dunklen Fraunhofer'schen Linien zu sehen ist, in die Concentration ungefähr einer Constanten.

Die Annahme eines Zerfalls der Moleculargruppen stützt Walter ferner noch durch Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur und den Einfluss von chemischen Zusätzen auf das Fluorescenzvermögen. Er findet nämlich, dass sich das Fluorescenzvermögen der „Halblösungen" von Fluorescein und Eosin auch durch blosses Erhitzen verstärken lasse. Freilich giebt es Ausnahmen von dieser Regel; so nimmt die Fluorescenzfähigkeit der Lösungen von Naphtalinroth in Alcohol mit steigender Temperatur ab. Walter erklärt dies jedoch durch die mit der Temperatursteigerung abnehmende Löslichkeit des Naphtalinroths im Gegensatz zu der steigenden Löslichkeit der beiden anderen genannten Stoffe und schliesst, dass steigender Löslichkeit steigender Moleculargruppenzerfall entspreche.[1])

Was den zweiten Punkt betrifft, so hat bereits Baeyer bemerkt, dass concentrirte Lösungen des Fluoresceins mit Säuren einen Niederschlag geben, die verdünnten dagegen nicht. Walter erweitert diese Beobachtung dahin, dass alle „Halblösungen" mit Säuren sofort einen starken Niederschlag geben, die „vollkommenen" dagegen klar bleiben und erst nach längerer Zeit einen microkrystallinischen Niederschlag geben, den Walter im Gegensatz zu dem pulverförmigen der concentrirten Lösungen den Einzelmolecülen zuschreibt.

687. Es kann kein Zweifel sein, dass weder diese Ueberlegungen noch auch die Versuche, auf welche sie sich stützen, als zwingend bezeichnet werden können. Allein dessen ungeachtet hat die Arbeit Walters grosse Bedeutung dadurch gewonnen, dass sie die Fluorescenzerscheinungen in Parallele setzt zu den Absorptionserscheinungen verschieden concentrirter Lösungen und

---

1) Man vergleiche hierzu die älteren Beobachtungen Stengers an wässrigen Naphtainrothlösungen. — F. Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. **38**. p. 201—230 (1886). — Das Fluorescenzvermögen von Naphtalinroth in wässriger Lösung steigt mit der Temperatur. Siehe auch Abschnitt h.

damit den Anstoss zu dem Versuche gab, auch das Verhalten fluorescirender Lösungen vom Standpunkte der Ionentheorie aus zu erklären.

In der sich an die Versuche Walters anschliessenden Polemik mit Boehlendorff[1]) und E. Wiedemann, die sich in der Hauptsache um die hier nicht in Frage kommenden Absorptionsversuche Walters dreht, geben Boehlendorff und Wiedemann zwar die Möglichkeit eines Molecularzerfalls zu, betonen aber, dass man dieselbe Erscheinung ebenso gut aus der Theorie Wiedemanns durch Abnahme der Dämpfung erklären könne[2]), auf die weiterhin eingegangen werden wird.

688. Die nächsten, die den Gedanken Walters weiter verfolgt haben, sind Buckingham und Knoblauch, die gleichzeitig und unabhängig von einander über die Frage arbeiteten.

Buckingham[3]) wurde von Ostwald veranlasst, den Einfluss der Concentration auf die Fluorescenz zu untersuchen. Er sucht die Ionentheorie in derselben Weise wie für die Absorption und andere optische Eigenschaften der Elektrolyte auch auf die Fluorescenzerscheinungen anzuwenden. Das Beobachtungsverfahren ist äusserst einfach. Es wurden meistens Chininsalze, ausserdem noch Eosin und β-Naphtylamindisulfosäure (1, 2, 5) untersucht, die in verdünnten Lösungen in Reagenzgläsern durch blaues Glas mit Tageslicht oder dem Licht eines Zirkonbrenners belichtet wurden. Beobachtet wurde, unter Voraussetzung der Gültigkeit der Stokes'schen Regel, nach der Methode von Stokes durch ein dem blauen nahezu complementär gefärbtes gelbes Glas. Der Einfluss der Verdünnung, des Zusatzes von Elektrolyten etc. auf die Fluorescenz wurde dadurch bestimmt, dass die Helligkeit der in zwei Probirröhrchen befindlichen Lösungen mit dem Auge verglichen wurde.

Buckingham geht von einer bekannten Beobachtung an Eosin aus. Verdünnt man eine etwa $^1/_{500}$ normale wässrige Eosinlösung, so nimmt die Helligkeit des Fluorescenzlichtes zu. Da gleichzeitig die Ionenmenge zunimmt, so wird vermuthet, dass die Ionen die Träger der Fluorescenz seien. Um dies zu prüfen, kann man die Ionenmenge durch Zusatz von Säuren, Basen oder Neutralsalzen ändern. Buckingham findet in allen Fällen eine zunehmende Fluorescenzhelligkeit der Eosinlösungen, wo die Theorie eine Vermehrung der

---

1) W. Böhlendorff, Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn B. Walter, Ueber den Nachweis des Zerfalls etc. Wiedem. Ann. **43**. p. 784—789 (1891). — B. Walter, Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn W. Böhlendorff, zu meiner Abhandlung über den Nachweis etc. Wiedem. Ann. **45**. p. 189—190 (1892). — E. Wiedemann, Bemerkung zu der Erwiderung des Herrn Walter gegen Herrn Böhlendorff. Wiedem. Ann. **46**. p. 160—162 (1892).

2) E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37**. p. 177—248 (1886).

3) E. Buckingham, Ueber einige Fluorescenzerscheinungen. Zs. physic. Chem. **14**. p. 129—148 (1894).

Ionenconcentration, eine Abnahme, wo sie eine Verminderung der Concentration vorhersagt. Bei den Lösungen von Chininsalzen schliesst Buckingham schon aus der gleichmässig blauen Farbe der Lösungen der verschiedensten Salze, dass in allen derselbe Träger der Fluorescenz vorhanden sein müsse, ohne dass das Chinin fluorescire. Hieran schliesst sich dann die Frage, ob die Fluorescenz durch einwerthige oder zweiwerthige Ionen verursacht werde. Er untersucht das Chlorhydrat, das Acetat, Sulfat, Nitrat und Disulfat des Chinins. Zunächst wird einer alcoholisch-wässrigen Salzlösung eine starke Base zugefügt. Bei einer gewissen Zusatzmenge verschwindet die Fluorescenz. Dies wird durch die Entstehung nicht dissociirter Moleceln des freien Chinins erklärt, die in der Verdrängung der schwachen Chininbase aus dem Salze ihre Erklärung findet. Aus dem Verhalten des Disulfates in alcoholischer Lösung gegen den Zusatz von Basen, Säuren und stark dissociirten Neutralsalzen wird ferner geschlossen, dass sich in alcoholischen Lösungen einwerthige Chininionen befinden, und dass diese die Fluorescenz vermitteln. Hierzu passt auch die Leitfähigkeit wässriger Lösungen. Vergleicht man jedoch das Leitvermögen und die Fluorescenzhelligkeit der Lösungen verschiedener Salze, so zeigt sich sogleich eine bedenkliche Schwierigkeit. Es fluorescirt nämlich das Disulfat bedeutend stärker als die übrigen Lösungen, wenn alle verglichenen einwerthigen Salze die gleiche Concentration haben und gleich stark (vollständig) dissociirt sind. Hieraus wäre also zu schliessen, dass die Ionenconcentration nicht das Entscheidende sei. Buckingham hilft sich jedoch mit der Annahme, dass die Verschiedenheit der Fluorescenz der vier angeblich einwerthigen Salze durch die Verschiedenheit der vorhandenen Mengen von zweiwerthigen Chininionen $\overset{+}{Ch}\,\overset{+}{H_2}$ bedingt sei. Beide Ionenarten sollen fluoresciren, die zweiwerthigen dagegen stärker. Diese Annahme wird nun dadurch gestützt, dass, wenn man durch Zusatz starker Säuren zu äquimolecularen stark verdünnten Chininlösungen die vorhandenen Chininionen in zweiwerthige überführt, die Fluorescenz einen Maximalwerth erreicht und für alle gleich wird. Umgekehrt kann man in einer Lösung, in welcher viele zweiwerthige Ionen vorhanden sind, die Concentration dieser letzteren durch Zusatz eines Salzes variiren. Dem muss dann eine entsprechende Aenderung des Fluorescenzvermögens parallel gehen. Auch diese Folgerung findet Buckingham bestätigt.

Endlich ist bereits wiederholt der Einfluss erwähnt worden, den geringe Mengen von Halogenen auf das Fluorescenzvermögen haben. (Vergl. § 696.) Auch diesen Effect setzt Buckingham auf Rechnung der Ionen. Er findet, dass verschiedene Chloride, Bromide und Iodide einen sehr starken, herabsetzenden Einfluss auf die Fluorescenz von ChH_2SO_4 besitzen. Dass es Ionen sind, welche wirken, schliesst Buckingham aus dem verschiedenen Verhalten von HCl, $NaCl$ und $HgCl_2$. Das letztere, das nur sehr wenig dissociirt ist, muss in etwa hundertmal grösserer Menge als die beiden anderen, in Lösung fast

vollständig dissociirten Körper angewendet werden, um den gleichen Effect auf die Fluorescenz hervorzubringen. Die Herkunft der *Cl*-Ionen ist dabei gleichgültig. Buckingham findet keine Erklärung für dies besondere Verhalten der Halogene. Er prüft verschiedene Annahmen, insbesondere auch die Annahme einer Entstehung von Polymoleceln durch Addition von *HCl*, verwirft aber alle derartigen Annahmen als zu unmöglichen Consequenzen führend. Dieselbe Frage ist neuerdings von G. C. Schmidt[1]) untersucht worden, der die Erscheinung als Katalyse auffasst. Man vergleiche weiter unter den Abschnitt *g*.

Im Ganzen schliesst Buckingham, dass in der That die Ionen die alleinigen Träger der Fluorescenz der Lösungen seien. Es lassen sich jedoch eine Reihe von Bedenken gegen diesen Schluss erheben. Zunächst ist bei der ocularen Beobachtung der Einfluss der Absorption nicht von demjenigen der Aenderung des Fluorescenzvermögens getrennt. Sodann fehlt der Nachweis, dass nur Ionen fluoresciren, resp. dass jedesmal das — exact bestimmte — Fluorescenzvermögen der Ionenconcentration proportional ist, und dass nicht dissociirte Moleceln nicht auch fluoresciren. Schon bei der einen Gruppe der Chininsalze muss die Annahme von zwei Sorten von Ionen zur Hülfe gerufen werden, um an dieser These festzuhalten. Ebenso fehlt aber auch der Nachweis, dass es nicht Subionen sind, gemeinsame Theile der Ionen und der Molecel, von denen die Fluorescenz ausgeht. Endlich muss es, falls man davon ausgeht, dass die Ionen die Träger der Fluorescenzabsorption sind — im Sinne der Farbe der Ionen — aus Gründen, die weiter unten bei Besprechung der Theorie der Fluorescenz nach Voigt angeführt werden, als unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass die Ionen in demselben Zustand, sowohl Fluorescenz wie Absorption bedingen.

689. Knoblauch[2]) kommt zu ähnlichen Schlüssen wie Buckingham. Er untersucht photometrisch die Fluorescenzhelligkeit verschieden concentrirter Lösungen von Magdalaroth, Eosinnatrium, Phenosafranin, Fluoresceinlithium, Fluorescein, Chrysolin, Chrysanilin, Curcumin, Aesculin, β- Phenylnaphtylamin, der Phenanthren, Anthracen, Petroleum und vergleicht damit zum Theil den Gang Leitfähigkeit. So wuchs zum Beispiel die Helligkeit einer alcoholischen Eosinnatriumlösung im Verhältniss 1 : 1.5 wenn die Concentration von 16.7 auf 1.67 $g\ dm^{-3}$ verringert wurde; die moleculare Leitfähigkeit nahm dabei im Verhältniss 1 : 1.76 zu. Lösungen von Phenosafranin in Aethylalcohol von dem Gehalt 0.5 , 0.2 und 0.045 $g\ dm^{-3}$ zeigten mit der Verdünnung eine stetige Zunahme der Fluorescenzhelligkeit. Es finden sich jedoch auch Beispiele, wo

---

1) G. C. Schmidt, Ueber Fluorescenz des Chinins. Physical. Zs. 1. p. 466—467 (1900).

2) O. Knoblauch, Ueber die Fluorescenz von Lösungen. Wiedem. Ann. **54**. p. 193—220 (1895).

die Fluorescenzhelligkeit schneller wächst als die Dissociation. Knoblauch zieht aus den beobachteten Thatsachen nun die folgenden Folgerungen.

1) Da die fluorescirenden Körper auch in sehr verdünnten Lösungen fluoresciren, in welchen die Elektrolyte nachweislich nahezu vollkommen in Ionen zerfallen sind, so folgt, dass auch die Ionen „fluorescenzfähig“ sind.

2) Es giebt Körper, die sowohl in dissociirtem wie in nicht dissociirtem Zustande fluoresciren. Bei einem nur in dissociirtem Zustande fluorescirenden Elektrolyten ist die Fluorescenzhelligkeit seiner Lösungen wesentlich durch den Dissociationsgrad derselben bedingt. Es folgt daraus, dass die Fluorescenzhelligkeit um so grösser ist, je grösser cet. par. die Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels.

3) Falls in der Ausgangslösung die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen fluorescirenden Ionen verhältnissmässig gross ist, kann bei der Verdünnung die Zunahme der Helligkeit infolge fortschreitender Dissociation begleitet sein von einer Verminderung der gegenseitigen Dämpfung der Leuchtbewegungen der fluorescirenden Ionen. In diesen Fällen wächst die Fluorescenzhelligkeit der Lösung mit der Verdünnung schneller als der Dissociationsgrad.

4) Auf die Veränderung des Dissociationsgrades des gelösten Körpers sind wahrscheinlich die meisten in der Literatur angegebenen Aenderungen der Helligkeit fluorescirender Lösungen bei Zusatz von Säuren oder Basen zurückzuführen.

Knoblauch fügt hinzu: „Analog sind die Betrachtungen durchzuführen, falls der betreffende Electrolyt in den Lösungen statt im dissociirten und im nichtdissociirten Zustande fluorescenzfähig wäre, oder wenn er sowohl als Ion wie als neutrales Molekül fluorescirt, jedoch mit verschiedener Helligkeit.“

Wie man sieht, stellt sich Knoblauch auf den Standpunkt, dass es die Ionen sein können, aber nicht sein müssen, die die Träger der Fluorescenz sind. Das Criterium für ihn ist der Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Fluorescenzhelligkeit. Man muss von Fall zu Fall untersuchen, ob er gilt.

Hierbei bleibt Knoblauch stehen. Den Schluss, der die „Fluorescenz der Ionen“ in Parallele setzen würde zur „Farbe der Ionen“, nämlich den Satz, dass die Fluorescenz dissociirter Lösungen sich additiv aus der Fluorescenz der Ionen zusammensetze und bei ungefärbtem zweiten Ion stets die gleiche sei, wenn dasselbe fluorescirende Ion in der Lösung auftritt, lässt Knoblauch offenbar mit Absicht fort[1]), obwohl er aus seinen angeführten Sätzen wenigstens für die Körper folgen würde, bei welchen die Leitfähigkeit der Fluorescenzhelligkeit proportional ist.

---

1) Vergl. Bd HI. § 81 u. f. p. 112 u. f.

690. Aus neuester Zeit liegen Beobachtungen von Nichols und Merritt und von Wick vor. Die beiden erstgenannten[1]) untersuchen im Wesentlichen nur den Einfluss der mit der Concentration abnehmenden Absorption auf die Lage des Maximums der Fluorescenz. Fig. 126 giebt ein Beispiel. Die Curven beziehen sich auf Fluorescein. Die durch Kreise bezeichnete Curve stellt die Transmission, *B B* die Fluorescenz einer verdünnten Lösung dar. Die gestrichelten Curven beziehen sich auf eine concentrirte Lösung. Man erkennt die schon früher besprochene scheinbare Verschiebung des Fluorescenzmaximums. In Fig. 127 ist die Fluorescenzcurve (*C*) für eine verdünnte Lösung dargestellt. *A* bedeutet wieder die Transmissionscurve, *B* die Transmissionscurve für den mittleren vom Fluorescenzlicht in der Lösung zurückgelegten Weg. Die gestrichelte Curve stellt die für Absorption corrigirte Fluorescenzcurve dar. Man sieht, dass für sehr verdünnte Lösungen diese Correction sehr gering wird.

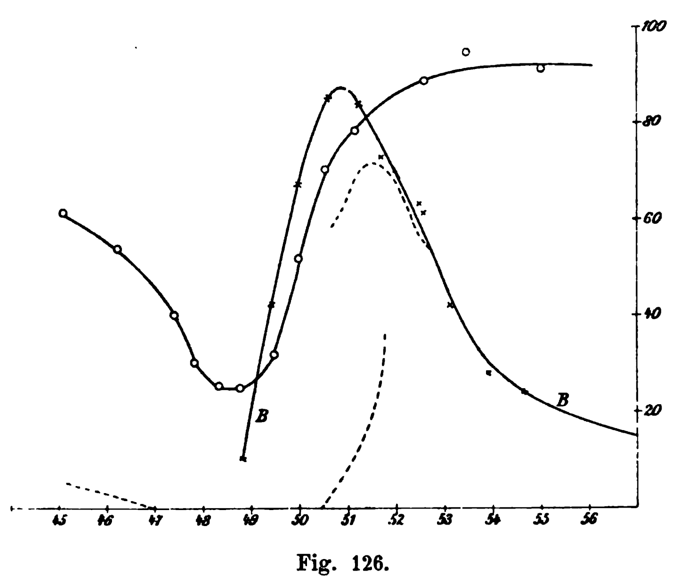


Fig. 126.

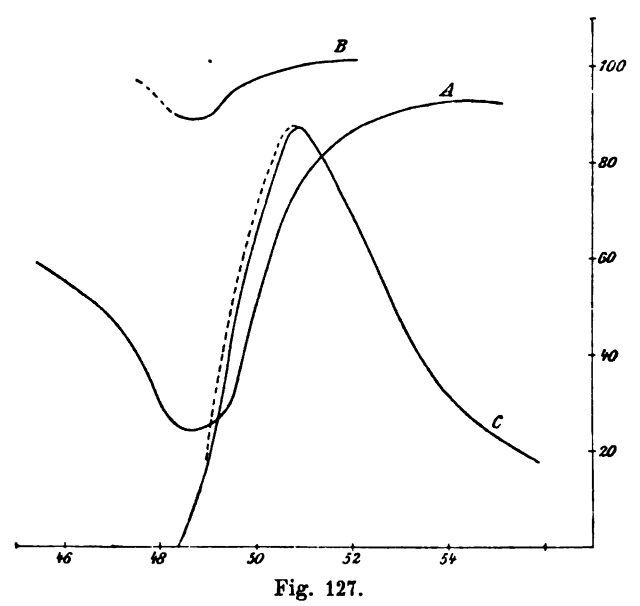


Fig. 127.

Die Resultate von Wick[2]) sind bereits in § 682 besprochen worden. Es genügt, einige Bemerkungen an die Fig. 128 und 129 anzuknüpfen. Aus Fig. 128, die die corrigirten Fluorescenzcurven für Resorufinlösung verschiedener

1) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. Physic. Rev. **18**. p. 412 (1904).

2) F. G. Wick, A spectro-photometric study of the absorbing power and the fluorescence of resorufin. Physic. Rev. **24**. p. 371—374 (1907).

Concentration darstellt, geht hervor, dass für diese Substanz die Lage des Fluorescenzmaximums von der Concentration unabhängig ist. In Fig. 129 zeigt die obere Curve, die die Intensität des Fluorescenzlichtes bei der Wellenlänge 5890 für constante Schichtdicke als Function der Concentration darstellt, dass die Intensität des Fluorescenslichtes etwa von der Conzentration $\frac{1}{8}$ ab linear abfällt, so dass das Fluorescenzvermögen von da ab constant ist nach abnehmenden Concentrationen hin, und dass es nach steigenden abnimmt. Wie sich das Leitvermögen der Lösung verhält, hat Wick nicht untersucht.

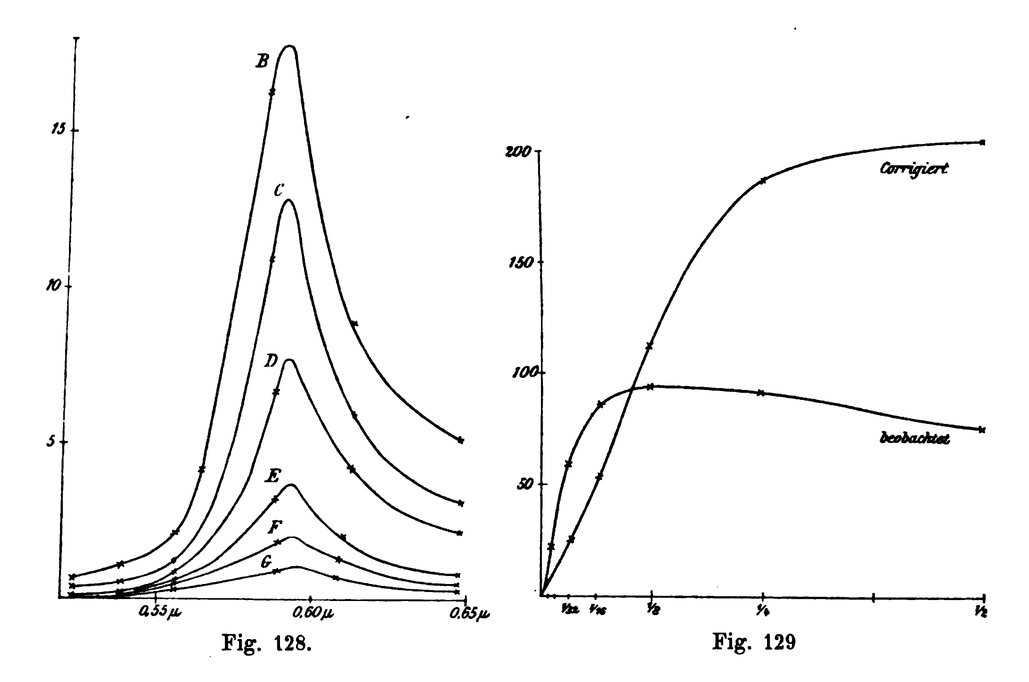


Fig. 128. Fig. 129

Nichols und Merritt sowohl wie Wick sind der Meinung, dass es sich bei den fluorescirenden Körpern nicht um die gewöhnliche Dissociation gelöster Elektrolyte, sondern um eine besondere Art der Dissociation handle, ähnlich etwa derjenigen, die in einem Gase durch Röntgenstrahlen hervorgebracht wird. Dieser Punkt soll bei der Besprechung der Theorien der Fluorescenz weiter berücksichtigt werden.

691. Aus neuester Zeit liegen endlich noch einige Messungen von H. Lehmann vor [1]). Die Lösungen wurden in einer Glaswanne mit dem Lichte eines Nernstbrenners belichtet und mit einem Spectralphotometer das Ver-

1) Abgedruckt in H. v. Tappeiner und A. Jodlbauer, Die sensibilisirende Wirkung fluorescirender Substanzen. VIII und 210 pp. 8° mit 6 Tafeln, Leipzig F. C. W. Vogel **1907.** Siehe auch H. v. Tappeiner, Ueber die Beziehung der photodynamischen Wirkung der Stoffe der Fluoresceinreihe zu ihrer Fluorescenzhelligkeit und ihrer Lichtempfindlichkeit. D. Arch. f. klin. Med. **86.** p. 207 (1906).

hältniss der Absorption zur Fluorescenzhelligkeit für das Maximum der Absorption und der Fluorescenz gemessen. Untersucht wurden in 1 cm Schichtdicke: Fluoresceinnatrium, Tetrachlorfluorescein-*Na*, Tetrabromfluorescein -*Na*, Tetrajodfluorescein-*Na* und Tetrachlortetrajodfluoresceinnatrium, alle in Concentrationen von 0.02 bis 0.00125 pro 1000 ccm Wasser (ohne Zusatz). In allen Fällen steigt dabei das „Fluorescenzvermögen“, d. h. das Verhältniss der Fluorescenzhelligkeit zur absorbirten Lichtmenge mit steigender Verdünnung. Weitergehende Schlüsse lassen sich jedoch an diese Zahlen nicht knüpfen, da der Einfluss der Absorption der Lösungen und anderes mehr nicht berücksichtigt ist.

692. Ueberblickt man die bisher über den Einfluss der Concentration angestellten Untersuchungen, so ergiebt sich, dass nach Abzug der durch die Aenderung der Absorption bedingten Erscheinungen bei zahlreichen Substanzen eine Veränderung des Fluorescenzvermögens nachzuweisen ist, die ähnlich verläuft wie die eingehender studirten und in Bd. III besprochenen Veränderungen im Absorptionsspectrum. Hier wie dort deuten die Versuche auf eine Aenderung im Bau der fluorescirenden Molecel, und in einigen Fällen scheint es plausibel, diese Aenderung der fortschreitenden Dissociation gleich zu setzen. Ein über zahlreiche Substanzen erstreckter und exact durchgeführter Nachweis hierfür, der andere Erklärungen ausschlösse, fehlt jedoch noch. Aus diesem Grunde und wegen der nahen Beziehungen zu den Untersuchungen über die „Farbe der Ionen“ dürfte es sich lohnen, Gruppen von fluorescirenden organischen Salzen gleichzeitig photometrisch und nach physicalisch-chemischen Methoden zu untersuchen.

e) Einfluss der Fluorescenz auf das Leitvermögen.

693. In engstem Zusammenhange mit den im Abschnitt *d*) besprochenen Erscheinungen steht die, freilich nicht unbestrittene Aenderung des Leitvermögens von Lösungen während der Fluorescenz. Der erste Versuch, eine solche Aenderung aufzufinden, scheint von Burke[1]) herzurühren, der einige vorläufige Versuche anstellte, die ohne positives Resultat blieben. Dann beschäftigte sich Cunningham[2]) mit dem Gegenstand. Ausser anderen Lösungen untersuchte Cunningham auch Lösungen von Uranylnitrat. Dieselben wurden in einem mit Quarzfenster versehenen Gefäss mit dem Lichte eines Bogens zwischen Eisenstäben belichtet. Es fanden sich geringe Aenderungen. die stets unter 1 Proz. der Leitfähigkeit lagen und durch Temperatureinflüsse maskirt wurden.

Durchaus negativ sind die Resultate von Regner[3]), der gleichzeitig und unabhängig von Cunningham die Frage angegriffen hatte. In einem Troge

1) J. Burke, On the change of absorption produced by fluorescence. Phil. Trans. **191** A. p. 87—105 (1898).

2) J. A. Cunningham, On an attempt to detect the ionisation of solutions by the action of light and Röntgen rays. Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**. p. 431—433 (1902).

3) Kurt Regner, Ueber die Frage der Widerstandsänderung von wässrigen Salzlösungen durch Bestrahlung. Physical. Zs. **4**. p. 862—865 (1903). — Diss. Greifswald 1902.

von 10 mm Höhe, 60 mm Länge und 1.6 mm Tiefe, der mit einer seitlichen Quarzwand versehen war, befanden sich horizontale Platinelectroden von etwa 90 qmm Fläche. Es wurde der Widerstand von concentrirten und verdünnten Fluorescein- und Eosin-Lösungen gemessen, wenn sich eine Vergleichszelle im Dunklen befand und die Maasszelle zwischen den Electroden mit Hilfe eines Aluminium-Kohlebogens und zweier Quarzlinsen belichtet wurde. Zur Vermeidung von Temperatureffecten liess Regner die fluorescirende Flüssigkeit während der Messung zwischen den Electroden durchströmen. Bei keiner der Lösungen konnte eine Aenderung der Leitfähigkeit um 0.1 Proz. festgestellt werden.

Nichols und Merritt[1]) gehen von dem Gedanken aus, dass ein etwaiger Einfluss der Fluorescenz auf das Leitvermögen eher den Character der in Gasen durch Röntgenstrahlen hervorgebrachten Leitfähigkeit besitzen müsse. Sie verwenden daher nicht wie die früheren Beobachter wässrige, sondern alcoholische Lösungen. Nach zahlreichen fehlgeschlagenen Methoden messen sie die Aenderungen des Widerstandes der alkoholischen Lösungen, indem sie ein Galvanometer von grossem Widerstand, directen Strom und die gewöhnliche Brückenanordnung verwenden. Die concentrirten Lösungen von Eosin, Rhodamin, Naphtalinroth, Cyanin befanden sich in etwa 0.1 mm dicker Schicht in einem Glasgefäss. Diese Schicht wurde hergestellt, indem eine Glasplatte von innen gegen die Wand des Gefässes gepresst wurde. Zwischen Wand und Platte befanden sich die aus Platinfolie bestehenden Electroden in etwa 2 mm Abstand. Ohne Rücksicht auf die eintretende Polarisation wurde zunächst der scheinbare Widerstand der Lösung mit 50 und mehr Proz. Fehler gemessen. Die Zelle wurde zunächst verdunkelt, dann der Strom geschlossen, regulirt, und gewartet, bis die Galvanometernadel stillstand (dies wurde selten und nur nach langem Warten erreicht). Dann wurde belichtet, der Ausschlag gemessen, gewartet, bis die Nadel wieder still stand oder vielmehr einen stetigen Gang zeigte und durch Verdunkeln der Effect umgekehrt. Wie man sieht, war die Messung äusserst prekär. Dazu kommen die Störungen durch Temperaturänderungen. Um diese zu vermeiden, zerlegen Nichols und Merritt das erregende Licht prismatisch und benutzen nur denjenigen Theil des Spectrums, der am stärksten fluorescenzerregend wirkt. Sie glauben unter diesen Umständen zweifelfreie Resulsate zu erhalten. Es zeigt sich, dass in allen Fällen die Leitfähigkeit zunimmt, und zwar, soweit sich beurtheilen lässt, in dem Augenblick, wo die Belichtung einsetzt. Auch scheint es, als ob dieselben Strahlen, die am stärksten fluorescenzerregend wirken, auch die Leitfähigkeit am stärksten beeinflussen. Hierzu passt, dass im Falle einer nicht fluorescirenden Lösung von Fuchsin keine Aenderung der Leitfähigkeit nachgewiesen werden konnte. Die folgenden Zahlen geben, wenn sie auch

---

1) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies of Luminescence. Physic. Rev. 19. p. 415 bis 421 (1904).

sicher sehr ungenau sind, doch einen Begriff von der Grösse der in Frage kommenden Aenderungen.

I.	II.		III.
Eosin	300000	Ohm	1.1 %
Naphtalinroth	1000000	„	0.05 %
Fluorescein	150000	„	0.11 %
Rhodamin	125000	„	0.14 %
Cyanin	270000	„	0.52 %

Unter I steht der Name der Substanz, unter II der scheinbare Widerstand der Lösung, unter III die Aenderung in Proz. (Zunahme). Es bleibt nun unentschieden, ob die beobachtete Aenderung in einer Aenderung des Widerstandes oder in einer Aenderung der Polarisation besteht. Nichols und Merritt glauben jedoch nachweisen zu können, dass eine Widerstandsänderung vorliegt. Sie ändern dazu ihre Zelle ab und belichten entweder nur in der unmittelbaren Nähe der Electroden oder zwischen denselben. Sie finden dann im zweiten Falle einen bedeutend grösseren Effect. Der gleiche Schluss wird aus einem mit Wechselstrom an Eosin angestellten Versuche gezogen.

694. Gegen die Beweiskraft der beschriebenen Versuche macht nun Camichel[1]) Einwendungen. Er erklärt die Vorsichtsmaassregeln von Nichols und Merritt gegen einen Einfluss der Temperatur für ungenügend und misst, um die Grösse des Temperatureinflusses zu zeigen, den Widerstand alcoholischer Lösungen von Fluorescein und Eosin bei verschiedenen Temperaturen, und mit und ohne Belichtung. Für alcoholische Fluoresceinlösung erhält er z. B. die folgenden Zahlen:

I.	II.	III.
16°.3	7.547	7.547
17°.5	7.446	7.475
18°.2	7.334	7.340
19°.0	7.080	7.197
19°.8	7.013	7.130
20°.5	6.994	7.000
21°.0	6.924	6.886

Unter I steht die während des Versuches gemessene Temperatur, unter II, der während der Belichtung gemessene Widerstand, unter III der ohne Belichtung gemessene Widerstand. Da es schwer ist, die Temperatur zu messen, welche während des Versuches fortwährend steigt und in dem gleichen Sinne wirkt, wie der angenommene Fluorescenzeffect, so schliesst Camichel aus diesen und anderen Versuchen, dass man keine Folgerungen über die Aenderung der Leitfähigkeit aus derartigen Messungen gewinnen könne. Camichel berücksichtigt nicht, dass Nichols und Merritt mit spectral zerlegtem Lichte gearbeitet haben, allein man muss ihm doch wohl darin beistimmen, dass

1) C. Camichel, Fluorescence. Journ. de Phys. (4) 4. p. 873—884 (1905).

die Temperatureinflüsse die schwache Seite der schwierigen Messungen sind. Auch hier steht daher eine definitive Entscheidung noch aus.

f) Photoelectrischer Effect und Fluorescenz.

695. In den Zusammenhang mit den besprochenen Erscheinungen passt am Besten, was über eine Beziehung zwischen den photoelectrischen Erscheinungen und der Fluorescenz der Körper bekannt ist.

Nachdem von Stotelow und Hallwachs die starke lichtelectrische Empfindlichkeit mancher Farbstofflösungen nachgewiesen worden war, lag es nahe, einen Zusammenhang zwischen Farbe, Ionisation und Fluorescenzfähigkeit zu vermuthen. Dieser Gedanke wurde anscheinend zuerst von Elster und Geitel ausgesprochen [1]), die mit seiner Hülfe die lichtelectrische Empfindlichkeit der Balmainschen Leuchtfarbe und des Flussspaths auffanden. G. C. Schmidt [2]) zeigt jedoch, dass jedenfalls ein unmittelbarer Zusammenhang nicht besteht. Er untersucht eine Reihe von fluorescirenden Stoffen, vergleicht jedesmal die lichtelectrische Empfindlichkeit, das Fluorescenzvermögen und die Leitfähigkeit und kommt zu dem Schlusse, dass diese drei Grössen in keinem leicht erkennbaren Zusammenhang stehen.

So fluorescirt z. B. Magdalaroth stark, wenn es im Alcohol, Amylalcohol und Aceton gelöst wird. Es sind jedoch nur die beiden zuerst genannten Lösungen lichtempfindlich, die Lösung in Aceton gar nicht. Eosin ist nicht sehr stark lichtempfindlich. Verdünnt man wässrige Lösungen, so nimmt die Lichtempfindlichkeit langsamer ab als die Concentration. Dies würde also zu der Annahme eines Parallelismus zwischen Lichtempfindlichkeit und Dissociation passen. Allein dass dies nicht zutreffen kann, geht aus Versuchen hervor, bei welchen die Ionisation durch Zusatz von Säuren, Basen oder Neutralsalzen beeinflusst wurde. So vernichten Zusätze von Jodkalium, Jodnatrium, Chlornatrium fast die Fluorescenz des Eosins, während die lichtelectrische Empfindlichkeit ungeändert bleibt. Das gleiche gilt von Bromkalium, Bromnatrium, Chlorkalium, und zwar trotzdem alle genannten Zusätze an sich lichtelectrisch unempfindlich sind. Ebensowenig wird die Lichtempfindlichkeit durch Zusätze von Säuren oder Basen beeinflusst, während die Ionisation stark geändert wurde. Schmidt untersucht noch eine Reihe fester Körper, die theils phosphoresciren, theils unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen leuchten. Es zeigt sich dabei, dass auch die festen Farbstoffe lichtelectrisch empfindlich sind, trotzdem sie nicht fluoresciren. Ferner ergiebt sich, dass alle untersuchten festen Körper bei höheren Potentialen actinoelectrisch werden, gleichgültig, ob sie phosphoresciren oder nicht. Eine Ausnahme bilden nur,

---

1) J. Elster und H. Geitel, Ueber die Entladung negativ elektrischer Körper durch das Sonnen- und Tageslicht. Wiedem. Ann. **38**. p. 497—514 (1889).

2) G. C. Schmidt, Ueber die Beziehung zwischen Fluorescenz und Actinoelectricität. Wiedem. Ann. **64**. 708—724 (1898).

wie schon Elster und Geitel[1]) und H. Becquerel[2]) gefunden hatten, die Uranverbindungen — obwohl sie stark fluoresciren — und die Thorverbindungen. Das gleiche gilt von den festen Lösungen dieser Salze. So gelangt Schmidt zu dem oben wiedergegebenen Schlusse. Gegen diesen sprechen auch nicht die Versuche von Pochettino[3]), der an festem und in Benzol gelösten Anthracen einen photoelectrischen Effect findet, während Anthrachinon, Naphtol, Naphtalin, Alizarin und Fluoren nur sehr schwach wirksam sind.

J. Stark[4]) will diese Folgerung von Schmidt freilich nicht anerkennen. Er geht aus von einer Theorie der Absorption und Fluorescenz, die sich anschliesst an die von Baly u. a. benutzte Annahme von Bindungswechseln (man vergl. § 630), und schliesst, eine lichtelectrisch empfindliche Substanz müsse Fluorescenz zeigen. Mir scheint jedoch, dass die Folgerung eben durch die Versuche von Schmidt widerlegt wird, und dass erst der experimentelle Nachweis der Unrichtigkeit der letzteren erbracht werden muss, ehe man die Theorie Starks als annehmbar bezeichnen kann.

g) Fluorescenz und Katalyse, sensibilisirende Wirkungen.

696. Es ist schon wiederholt erwähnt worden, dass geringe Zusätze von gewissen Körpern, insbesondere von Halogensalzen die Fluorescenz in auffälliger Weise beeinflussen und in den § 585, 598, 688 ist über die hierhergehörigen Versuche von Stokes, Pierre, Buckingham, G. C. Schmidt u. a. berichtet worden. Der letztgenannte[5]) hat die Erscheinung beim Chininsulfat genauer verfolgt, indem er den Einfluss von *KCl*, *KBr*, *KJ*, *NaCl*, *NaBr*, etc. auf das Absorptionsspectrum untersuchte, das bei verschiedenen Schichtdicken photographirt wurde. Es wurden cr. 0.1 % Lösungen von Chininbisulfat und von Chininsulfat geprüft, allein es liess sich keine Aenderung an den Absorptionsspectren nachweisen, wenn die genannten Substanzen zugefügt wurden, obwohl die Fluorescenz vernichtet wurde. Im Einklang mit der Folgerung Buckinghams schliesst Schmidt hieraus, dass keine chemische Aenderung eintrete. Er stellt nun die Vermuthung auf, dass die Halogenionen möglicherweise als Katalysatoren wirkten, somit die chemische Reactionsfähigkeit verlangsamten resp. aufheben könnten und so indirekt die Fluorescenz beeinflussen. Dies bestätigt sich in gewisser Hinsicht. Chininsulfat $^1/_{10}$ normal in $^1/_2$ normal Schwefelsäure gelöst, zeigte, 4 Wochen im Dunkeln aufbewahrt, keine Zersetzung, wohl aber, wenn es 4 Wochen dem Lichte ausgegesetzt wurde. Zusatz von Halogenionen verhindert diese Zersetzung, wenn er stark genug ist, um die Fluorescenz zu unterdrücken, wie die folgende Tabelle zeigt:

1) J. Elster und H. Geitel, Zehnter Jahresber. Ver. Naturwiss. Braunschweig 1896*.

2) H. Becquerel, C. R. **122**. p. 559—562, p. 790—91 (1896).

3) A. Pochettino, Sul compostamento photoelettrico dell' Antracene. Rend. Acc. Linc. (5) **15**. p. 355—363 (1906).

4) J. Stark, Ueber Absorption und Fluorescenz im Bandenspectrum und über ultraviolette Fluorescenz des Benzols. Physic. Zs. **8**. p. 81—85 (1907).

5) G. C. Schmidt, Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **58**. p. 101 bis 131 (1896). — Ueber die Fluorescenz des Chinins. Physic. Zs. 1. p. 456—467 (1900).

	Fluorescenz	Farbe nach 4 Wochen
50 ccm Chininsulfat	intensiv	braun
„ „ + 0.2 ccm norm. $NaCl$	schwächer	gelb
„ „ + 2 „ „ „	schwach	gelblich
„ „ + 5 „ „ „	sehr schwach	weiss

Dasselbe bestätigte sich mit alcoholischen Lösungen. Eine quantitativ verfolgbare Reaction zu finden, gelang Schmidt nicht. Weitere Angaben über die Einwirkung von HJ, HCl, HBr auf Fluorescenz verschiedener Körper findet man u. a. bei Hartley[1]) und Pinnow[2]).

697. Aehnlich wie die Chininsalze verhalten sich andere fluorescirende Körper gegen Zusätze von Jodkali etc. Doch gibt es auch Fälle, wo die Fluorescenz verstärkt wird. Umgekehrt wirken die fluorescirenden Stoffe auch auf zugesetztes Jodkalium ein, wie sie überhaupt, wie es scheint, unter dem Einflusse des Lichtes einer Reihe specifischer chemischer Wirkungen fähig sind. Dieselben sind in den verschiedensten Zusammenhängen untersucht worden. Ich nenne zunächst die Rolle der fluorescirenden Substanzen in den Thierkörpern, insbesondere ihre Function in der Retina des Auges, ferner die sensibilisirende Wirkung zahlreicher fluorescirender Körper, die man bei der Herstellung photographischer Platten benutzt. Weiter besitzen die fluorescirenden Substanzen specifische Wirkungen auf einzelne chemische Processe, sie wirken im Lichte stark auf Protozoen, Bacterien, Enzyme, Toxine, ferner auf die weissen Blutkörperchen sowie auf manche Zellen des Tierkörpers, besonders auch Geschwülste. Zum Verständniss dieser Erscheinungen ist ferner der Bleichungsprocess heranzuziehen, dem viele fluorescirende Substanzen unterliegen, endlich die zahlreichen chemischen und biologischen Probleme, die in der Mitwirkung anderer Substanzen liegen. So haben sich ausser den Physikern die Pharmazeuten, Pathologen, Biologen und Mediciner, letzere besonders im Zusammenhang mit der Lichttherapie mit dem Gegenstand beschäftigt und bereits eine umfangreiche Literatur geschaffen. Es ist nicht möglich, dieselbe in diesem Handbuche im Einzelnen zu verfolgen. Allein sie kann auch nicht ganz übergangen werden. Denn wenn man zu einem wirklichen Verständniss der Fluorescenzerscheinungen gelangen will, muss man die speciellen und characteristischen chemischen Eigenschaften der fluorescirenden Körper gewiss nicht zuletzt im Auge behalten. Zu diesen gehören aber auch die sensibilisirenden oder, wie Tappeiner sie nennt, photodynamischen Eigenschaften. Sie scheinen mir am ersten in den Zusammenhang zu passen, indem ich sie hier bespreche. Doch sei ausdrücklich hervorgehoben, dass ich durchaus nicht einen nothwendigen Zusammenhang der erwähnten Erscheinungen

1) W. N. Hartley, Proc. Chem. Soc. 1892. p. 188. Observations on the origin of colour and of fluorescence. J. chem. soc. **63**. p. 243—256 (1893).

2) J. Pinnow, Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntniss der Sensibilatorenwirkung. Journ. pract. Chem. (2) **63**. p 239 (1901), Chem. Ber. **34**. p. 2528—2543 (1901).

für alle Fälle behaupten, noch auch die Wirkung für Katalyse erklären möchte. Ueber zahlreiche Hauptpunkte gehen zudem die Meinungen noch diametral auseinander.

698. Dass die tote Retina fluorescirt, hat zuerst Helmholtz bemerkt[1]). Die Beobachtung ist dann später oft wiederholt worden. Genauer haben von Bezold[2]) und Engelhardt die Fluorescenz der lebenden Retina untersucht. Unter Ausschliessung von Fehlerquellen zeigen sie, dass die Retina und die tieferen Theile des Augenhintergrundes graubraun fluoresciren. Bei Belichtung mit blauem, violettem und ultraviolettem Licht sieht man die Gefässe in ihrer natürlichen Blutfarbe infolge der Fluorescenz des Hintergrundes. Die Fluorescenz beginnt an derselben Stelle des Spectrums für die lebende wie für die tote Retina. Hieran anknüpfend sind dann Theorieen aufgestellt worden, nach welchen die Fluorescenz des Augenhintergrundes von Einfluss auf die Empfindlichkeit des Auges, insbesondere für die kürzeren Wellen sein soll[3]).

699. Die sensibilisirende Wirkung fluorescirender Körper für photographische Platten hat E. Vogel[4]) untersucht. In der That gehören sehr viele sensibilisirende Stoffe der Klasse der fluorescirenden Substanzen an, allein Fluorescenzvermögen und Sensibilisirungsvermögen gehen nicht parallel, im Gegentheil, die sensibilisirende Kraft der Eosinfarbstoffe wächst mit der Abnahme der Fluorescenz.

Hiernach wäre also zu schliessen, dass sensibilisirende Kraft und Fluorescenzvermögen nicht unmittelbar mit einander verknüpft sind.

Stark ist jedoch entgegengesetzter Meinung[5]). Er geht von der Theorie aus, dass die Sensibilisirung unmittelbar durch das Fluorescenzlicht der den Silbermolecülen angehefteten Farbstoffmolecüle herbeigeführt werde. Wenn man also z. B. für Roth sensibilisire, so werde das rothe Licht durch Fluorescenz in wirksames blaues Licht verwandelt, das dann seinerseits die Zersetzung der Silbersalze herbeiführe. Diese Annahme ist nun aber offenbar nicht mit der Beobachtung verträglich, dass im Allgemeinen das Fluorescenzlicht grössere Wellenlänge besitzt als das erregende Licht. Stark hilft sich, indem er ad hoc annimmt, dass nicht nur die wirklich nachweisbaren, sondern auch noch andere, sogenannte latente Fluorescenzstrahlen ausgesendet würden,

1) H. Helmholtz, Ueber die Empfindlichkeit der menschlichen Netzhaut für die brechbarsten Strahlen des Sonnenlichtes. Pogg. Ann. **94**. p. 205—211 (1855). — Ges. Abh. Bd. II. p. 71—77; vergl. auch Handb. der physiol. Optik, 1. Aufl. p. 266—267.

2) von Bezold u. G. Engelhardt, On the fluorescence of the living retina. Phil. Mag. (5) **4**. p. 397—400 (1877). — Ber. Bair. Akad. math. phys. Cl. 1877 p. 226—233.

3) Für Weiteres sei auf die physiologischen Handbücher verwiesen; ferner auf E. Bridon, Sur quelques phénomènes de fluorescence d'origine mécanique et d'origine chimique. Thèse. 60 pp. Lyon, libr. Starck 1903, wo man weitere Literatur findet. Man vergl. auch p. 208 über Sehpurpur.

4) E. Vogel, Optisches Verhalten organischer Farbstoffe. Wiedem. Ann. **43**. p. 449—472 (1891).

5) J. Stark, Latente Fluorescenz und optische Sensibilisation. Physic. Zs. **8**. p. 248—250 (1907).

die nur deshalb nicht zu sehen seien, weil sie sogleich in den benachbarten Molecülen wieder absorbirt würden. Die Stokessche Regel sei also nur ein secundäres Phänomen. Am Stärksten sei das latente Fluorescenzlicht, das dem Maximum der Absorption entspreche. Ein Farbstoff, der z. B. für Roth sensibilisire, müsse also erstens im Roth absorbiren, zweitens aber auch im Blau und Violett, wo die latente Fluorescenz auftreten müsse. Er sucht diese Folgerung auch durch einen Versuch zu stützen; er wählt zur Probe alcoholische Lösungen von Erythrosin und Cyanin, weil diese im Blau und Violett schwach absorbiren, und findet, dass sie ein schwaches Fluorescenzspektrum im Blau und Violett zeigen, wenn er sie mit dem Lichte einer Quarzlampe mit Quecksilber anregt. Mir scheinen nun weder die Theorie noch die aus den Versuchen gezogenen Folgerungen annehmbar. Was zunächst die letzteren betrifft, so hätte die Anregung, um beweisend zu sein, nicht mit Quecksilberlicht, sondern mit spectral isolirtem rothem Lichte geschehen müssen, da bekanntlich die beiden Farbstoffe als Sensibilatoren für Orange und Roth benutzt werden. Führt man die Versuche aber mit rothem Lichte aus, so ergeben sie, wie ich finde, ein negatives Resultat. Weiter ist bei der Theorie nicht berücksichtigt, dass die Sensibilisirung durchweg nicht für den Theil des Spectrums am Stärksten ist, für welchen die Absorption am Stärksten ist, für welche also auch nach der Theorie von Stark die latente Fluorescenz am Stärksten sein sollte, sondern für etwas längere Wellen. Auch geht aus dem Verlauf der Intensitätscurven der Fluorescenzpectren hervor, dass dieselben keineswegs sich noch durch die Absorptionsstreifen fortsetzen, sondern bereits ausserhalb der Absorptionsbezirke abfallen. Es fehlt also jeder Grund, unterhalb gewisser Grenzen noch Fluorescenzlicht anzunehmen. (Man vergl. weiter unten). Diese Einwürfe liessen sich noch mannigfach vermehren. Mir scheint es daher, dass das Einzige, was von den Starkschen Ausführungen annehmbar sein könnte, der Einwurf ist, dass möglicherweise die im Sichtbaren nicht fluorescirenden Stoffe bei Anregung mit langen Wellen im Ultraviolett Fluorescenz zeigen könnten. Es ist bisher jedoch ein solcher Nachweis niemals erbracht worden, im Gegentheil sprechen die vorliegenden Beobachtungen gegen eine solche Möglichkeit[1]).

700. Die Ueberlegung, dass man möglicherweise Organismen durch Färbung in ähnlicher Weise für die sichtbaren Strahlen empfindlich machen könne, wie sie es für ultraviolette Strahlen sind, dass man sie also gewissermaassen sensibilisiren könne, gab den Anstoss zu einer Reihe von Versuchen über fluorescirende Stoffe und zur Auffindung von specifischen Wirkungen solcher. Ich lasse zunächst eine Liste der einschlägigen Literatur folgen.

G. Busck, Die photobiologischen Sensibilatoren und ihre Eiweissverbindungen. Biochem. Zs. **1**. p. 425 (1906): Ueber die Pathogenese des Buchweizenexanthems. Mittheil. aus Finsens med. Lichtinstitut Heft 9, 1904. — G. Busck und H. von Tappeiner, Ueber Lichtbehandlung blutparasitärer Krankheiten. D. Arch. f. klin. Med. **87**. p. 98 (1906). — Z. Dalmady,

1) Man vergleiche auch die übrige Literatur über Sensibilisirung und Fluorescenz.

Ueber die Bedeutung fluorescirender Stoffe in der Medicin. (Ungarisch) Budapesti Orv. Ujs. **2.** p. 533—536 (1904).* — R. Dax, Ueber den Verlauf der photodynamischen Erscheinungen bei alcalischer, neutraler und saurer Reaction. D. Arch. f. klin. Med. **87.** p. 365 (1906). — G. Dreyer, Sensibilisirung von Mikroorganismen und tierischen Geweben. Mittheil. aus Finsens med. Lichtinstitut Heft 7. p. 132 (1904); Lichtbehandlung nach Sensibilisirung. Dermatolog. Zs. 1903, Heft 10. — Edlefsen, Experimentelle Beiträge zum Studium der oxydirenden Wirkung fluorescirender Stoffe. Weitere Untersuchungen über die Wirkung des Sonnenlichtes auf fluorescirende Substanzen. Münch. med. Wochenschr. **51.** Nr. 36 (1904); — Essinger, Ueber die Wirkung photodynamischer (fluorescirender) Stoffe auf Fadenpilze. Diss. München (1905). — H. Fleischmann, Die bei der Präcipitation beteiligten Substanzen in ihrem Verhalten gegenüber photodynamischen Stoffen. Münch. med. Wochenschr. **52.** Nr. 15 1905. — Flexner and Noguchi, The effect of eosin upon tetanus-toxine and upon tetanus in rats and pigs. Journ. of. exp. Med. **8.** Jan. 1906.* — E. Hertel, Ueber Beeinflussung des Organismus durch Licht, speciell durch die chemisch wirksamen Strahlen. Zs. f. allgemeine Physiol. **4.** (1904); Ueber physiol. Wirkung von Strahlen verschiedener Wellenlänge. Zs. f. allgem. Physiol. **5.** p. 557 (1905). — R. Jacobsohn, Ueber die Wirkung fluorescirender Stoffe auf Flimmerepithel. Zs. f. Biolog. **41.** p. 444 (1901). — A. Jesionek u. H. von Tappeiner, Zur Behandlung der Hautcarzinome mit fluorescirenden Stoffen. D. Arch. f. klin. Med. **82.** p. 223—227 (1905). — A. Jodlbauer, Ueber die Wirkung photodynamischer (fluorescirender) Substanzen auf Paramäcien und Enzyme bei Röntgen- und Radiumbestrahlung. D. Arch. f. klin. Med. **80.** p. 488 (1904). — A. Jodlbauer u. H. v. Tappeiner, Die Beteiligung des Sauerstoffs bei der Wirkung fluorescirender Stoffe. D. Arch. f. klin. Med. **82.** p. 520—540 (1905); Die photodynamische Wirkung von Quecksilberoxalat (Edersche Lösung) in Gegenwart von fluorescirenden Verbindungen. Ber. chem. Ges. **38.** p. 2602—2609 (1905); Ueber die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Enzyme (Invertin). D. Arch. klin. f. Med. **87.** p. 373 (1906); Wirkung der fluorescirenden Stoffe auf Spalt- und Fadenpilze. D. Arch. f. klin. Med. **84.** p. 529—540 (1905); Ueber die Wirkung des Lichtes auf Enzyme in Sauerstoff- und Wasserstoffatmosphäre, verglichen mit der Wirkung photodynamischen Stoffe. D. Arch. f. klin. Med. **85.** p. 386—394 (1905); Weitere Untersuchungen, ob eine Dunkelwirkung der fluorescirenden Stoffe statt hat. D. Arch. f. klin. Med. **85.** p. 395—398 (1905); Ueber die Wirkung fluorescirender Stoffe auf Toxine. D. Arch. f. klin. Med. **85.** p. 399—415 (1906). — A. Jodlbauer u. G. Busck, Ueber die Wirkung von Fluorescein und Fluoresceinderivaten im Lichte und im Dunkeln. Arch. intern. de pharmacodynamie. **15.** p. 263—278 (1905). — A. Jodlbauer, Ueber die Wirkung des Lichtes auf Fermente. Nach gemeinsamen Versuchen mit H. von Tappeiner, Sitzber. der Ges. f. Morphol. und Physiol. in München 1906, p. 51—64; Ueber die Bedeutung der Sauerstoffanwesenheit bei der photochemischen Reaction im Ederschen Gemisch und in Eisenoxydlösungen. Zs. physic. Chem. **59.** p. 513—531 (1907). — A. Jodlbauer und H. von Tappeiner, Ueber die Bedeutung des Sauerstoffs bei der photodynamischen Wirkung fluorescirender Stoffe. Münch. med. Wochenschr. **51.** Nr. 26 (1904); Ueber die Abhängigkeit der Wirkung fluorescirender Stoffe von ihrer Concentration. D. Arch. f. klin. Med. **86.** p. 466—478 (1906). — J. Karamitsas, Ueber die Wirkung des Lichtes auf Peroxydase und die Sensibilisirung durch fluorescirende Stoffe. Diss. München. 37 pp. 1907. — R. Kolster, Studien über die Einwirkung gewisser Lichtstrahlen auf sensibilisirtes Gewebe. Mitth. aus Finsens med. Lichtinstitut 1906, Heft 10.* — Ledoux-Lebard, Action de la lumière sur la toxicité de l'éosine et de quelques autres substances pour les paramécies. Ann. de l'institut Pasteur **16.** p. 587—594 (1902). — Lichtwitz, Ueber die Wirkung fluorescirender Stoffe auf normale und hämolytische Sera. Münch. med. Wochenschr. **51.** Nr. 36 (1904). — L. Locher, Ueber die Wirkung einiger photodynamischer Substanzen auf Hefe etc. Diss. München 1906. — H. Noguchi, The photodynamic action of eosine and erythrosine upon snake venom. Journ. of experm. Med. **8.** March 1906.* — F. Osthelder, Einige Beobachtungen über die photodynamische Wirkung auf Zellen. Diss. München 1907. — H. Pfeiffer, Ueber die Wirkung des Lichtes auf Eosin- Blutgemische. Wien. klin. Wochenschr. Nr. 3 u. Nr. 9 1905. — J. Pinnow, Die photodynamische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntniss der Sensibilatorenwirkung. Journ. pract. Chem. (2) **63.** p. 239—259 (1901). — Ber.

chem. Ges. **34**. p. 2528—2543 (1901). — W. Quiring, Weitere Untersuchungen über die Wirkung fluorescirender Stoffe auf Labferment. Diss. München 1905. — O. Raab, Ueber die Wirkung fluorescirender Stoffe auf Infusorien. Zs. f. Biolog. **39**. p. 537—550 (1900) — ib. **44**. (1902). — F. Rehm, Ueber die Einwirkung fluorescirender Stoffe auf das eiweissspaltende Ferment Papain (Papayotin). Diss. München 1903. 20 pp. Kastner und Kallweg. — H. Riegner, Ueber die Wirkung photodynamischer Substanzen auf Labferment. Diss. München 1904. — Sacharoff und Sachs, Ueber die hämolytische Wirkung der photodynamischen Stoffe. Münch. med. Wochenschr. **52**. p. 297 (1903) — H. Salvendi, Ueber die Wirkung der photodynamischen Substanzen auf weisse Blutkörperchen. D. Arch. klin. Med. **87**. p. 356 (1906). — S. Schmidt-Nielsen, Die Enzyme, namentlich das Chymosin, Chymosigen und Antichymosin, in ihrem Verhalten zu conzentrirtem electrischen Lichte. Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiolog. **5**. p. 355—377 (1904). — E. Seckel, Ueber die Abspaltung von Jod aus Jodkaliumgelatine im Lichte. Diss. München 26 pp. 1906. — W. Straub, Ueber chemische Vorgänge bei der Einwirkung von Licht auf fluorescirende Substanzen und die Bedeutung dieser Vorgänge für die Giftwirkung. Münch. med. Wochenschr. **51**. Nr. 25 (1904); Ueber den Chemismus der Wirkung belichteter Eosinlösung auf oxydable Substanzen. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **51**. p. 383—390 (1904). — E. Stark, Ueber die Einwirkung fluorescirender Stoffe auf Diastase. Diss. München 1903, 23 pp. C. Wolf. — H. von Tappeiner, Ueber die Wirkung fluorescirender Stoffe auf Infusorien. Münch. med. Wochenschr. **47**. No. 1 (1900). — H. von Tappeiner und A. Jesionek, Therapeutische Versuche mit fluorescirenden Stoffen. Münch. med. Wochenschr. **50**. Nr. 47 p. 2042 (1903). — H. von Tappeiner, Ueber die Wirkung fluorescirender Substanzen auf Fermente und Toxine. Ber. Chem. Ges. **36**. p. 3035—3038 (1903); Zur Kenntniss der lichtwirkenden (fluorescirenden Stoffe). D. med. Wochenschr. **30**. p. 579—580 (1904). — H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Ueber die Wirkung der photodynamischen (fluorescirenden) Stoffe auf Protozoen und Enzyme. D. Arch. f. klin. Med. **80** p. 427—487 (1904). — H. von Tappeiner, Ueber das photodynamische und optische Verhalten der Anthrachinone. D. Arch. f. klin. Med. **82**. p 217—222 (1905); Ueber die Beziehungen der photodynamischen Wirkungen der Stoffe der Fluoresceinreihe zu ihrer Fluorescenzhelligkeit und ihrer Lichtempfindlichkeit. D. Arch. f. klin. Med. **86**. p. 478 (1906). — H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Die sensibilisirende Wirkung fluorescirender Substanzen. Gesammelte Untersuchungen. VIII und 210pp. 8° Leipzig. F. Vogel 1907. — O Tillmetz, Ueber die Einwirkung fluorescirender Stoffe auf den Invertirungsprozess. Diss. München 1903, 21 pp C. Wolf.

Die Hauptthatsachen, die in den genannten Untersuchungen gefunden wurden, sind nun die folgenden.

O. Raab ist der erste, der bei einer auf Veranlassung von Tappeiner in dessen Laboratorium ausgeführten Untersuchung gefunden hat, dass gewisse Infusorien im zerstreuten Tageslicht bei Gegenwart von verdünnten Lösungen fluorescirender Substanzen getötet werden, während die gleichen Substanzen im Dunkeln gänzlich wirkungslos sind.[1] Diese Beobachtungen sind dann von Tappeiner, Jodlbauer und einer Anzahl ihrer Schüler weiter verfolgt und über ganze Klassen von fluorescirenden Substanzen ausgedehnt worden. Hierbei zeigte sich, dass auch Enzyme, ferner eine Anzahl Toxine (Ricin, Crotin, Diphtherie- und Tetanustoxin) bei Gegenwart von fluorescirenden Substanzen in ihrer Wirkung gehemmt werden. In weniger hohem Maasse werden Spaltpilze, Fadenpilze und rothe Blutkörperchen beeinflusst; auch sollen die Zellen gewisser thierischer Gewebe sowie diejenigen bösartiger Neubildungen (Carcinome) durch die Wirkung fluorescirender Körper (photodynamische Wirkung) beeinflusst werden. Ferner haben Straub[2], Pinnow[3]) und gleichzeitig Tappeiner und Jodlbauer

1) O. Raab, Zs. für Biologie **39**. p. 533 (1900).

1) W. Straub, Münch. med. Wochenschr. 1904 No. 25, siehe das Verzeichniss.

2) J. Pinnow, Ber. chem. Ges. **34**. p. 2528 (1901).

nachgewiesen, dass auch eine Einwirkung der meisten fluorescirenden Stoffe in wässriger Lösung auf gewisse einfache chemische Vorgänge besteht. So findet in Gegenwart von fluorescirenden Körpern eine Oxydation statt, zumal von Jodiden, die im Dunkeln ausbleibt und ohne die Einwirkung der fluorescirenden Körper gering ist. Ein Gemenge von Ammoniumoxalat-Quecksilberchlorid wird unter Calomelbildung beeinflusst u. a. m. In vielen, jedoch nicht in allen derartigen Fällen ist die Wirkung an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden, stets dagegen bei Enzymen und Organismen.

Es sind immer diejenigen Strahlen wirksam, die von dem benutzten fluorescirenden Körper absorbirt werden. Jedoch handelt es sich nicht um eine gewöhnliche Sensibilisirung in dem Sinn, als ob die benutzten Farbstoffe nur die Absorption vermittelten, es sind vielmehr nur die fluorescirenden Körper wirksam. Von den photographischen Sensibilisatoren sind in gleicher Weise nur diejenigen activ, die in wässriger Lösung fluoresciren; nicht fluorescirende sind unwirksam. Umgekehrt erweisen sich stark photodynamisch wirksame Körper als photographisch unwirksam.

Sehr starke „photodynamische" Wirkung zeigten: die Gruppe des Acridins, des Phenoxazins und des Thiazins, ferner das Phenylchinaldin.

Starke Wirkung: die Gruppe des Fluoresceins und Xanthons, des Anthracens, ferner das Harmalin.

Mässig starke Wirkung: die Derivate des Phenazins, die Chinolinfarbstoffe, das Hydrastinin.

Schwache Wirkung: die Naphtalinderivate und die Chininsalze.

Keine Wirkung: das Aesculin, Fluorindinsulfosäure.

Diese Angaben beziehen sich auf die Wirkung auf Protozoen. In Bezug auf andere Organismen und chemische Prozesse verhalten sich die genannten Körper zum Theil anders.

Vergleicht man die „photodynamische" Wirksamkeit in jeder der obigen Reihen, so zeigt sich das überraschende Resultat, dass sie in jeder Gruppe um so stärker wird, je geringer die Helligkeit des Fluorescenzlichtes ist, aber völlig verschwindet, sobald die Stärke des (sichtbaren) Fluorescenzlichtes unter eine gewisse Grenze gesunken ist. Hieraus und aus directen Versuchen mit Fluorescenzlicht schliessen Tappeiner und Jodlbauer, dass es nicht das Fluorescenzlicht an sich sei, das die „photodynamische" Wirkung ausübe, sondern dass eine secundäre Wirkung vorliege. Diese steigt bei einzelnen Körpern beständig mit der Concentration, bei anderen (Methylenblau. Fluoresceine) geht sie durch ein Maximum.

Eine Erklärung für die angegebenen Erscheinungen ist bisher noch nicht gefunden. Ledoux-Lebard [1]) hat die Entstehung giftiger Bleichungs-

---

1) A. Ledoux-Lebard, Action de la lumière sur la toxicité de l'éosine. Ann. de l'Inst. Pasteur 16. p. 387 (1902).

producte, Straub die intermediäre Bildung von Peroxyd heranziehen wollen Allein Tappeiner und Jodlbauer glauben beide Erklärungsweisen widerlegen zu können. Sie berufen sich auf die Arbeit von Gros[1]) und glauben, dass ähnlich wie bei Gros eine katalytische Wirkung der fluorescirenden Körper vorliege. Man hätte also vorläufig zu denken, dass, ähnlich wie es weiterhin bei Besprechung der Theorie der Fluorescenz erörtert werden wird, der fluorescirende Körper im Licht in zwei Modificationen vorkommt. Die eine bewirkt die Absorption, durch die zweite oder durch den Uebergang der zweiten in die erste wird das Fluorescenzlicht hervorgerufen. Die zweite Modification ist katalytisch wirksam. — Endlich ist auch schon die Meinung ausgesprochen worden, dass möglicherweise die fluorescirenden Körper im Lichte radioactiv würden. Die Ionisirung fluorescirender Lösungen im Lichte könnte als Stütze einer solchen Ansicht herangezogen werden. Allein es fehlt allen solchen Theorien vorläufig noch an festem Boden.

Für weitere Einzelheiten muss auf die oben angegebene Literatur verwiesen werden. Man vergleiche auch die Darstellung der Theorien der Fluorescenz.

h) Einfluss des Lösungsmittels.

701. Bereits den ersten Beobachtern ist der Einfluss aufgefallen, den das Lösungsmittel sowohl auf die Intensität wie auf die Farbe der Fluorescenz besitzt. Einzelne Substanzen, die fest gar nicht fluoresciren, thun dies in bestimmten Lösungsmitteln, während andere Lösungsmittel unwirksam sind. Ich erwähne die älteren Angaben nur ganz kurz. Stokes[2]) fand, dass zahlreiche von ihm untersuchte Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden fluorescirten, dabei änderte sich häufig auch das Absorptionsspectrum. Diese Wahrnehmungen wurden dann fast von allen Beobachtern wiederholt, besonders ausführlich von Pierre[3]); es gelang jedoch nicht, eine Regel ausfindig zu machen. Hagenbach[4]) weist auf die Wichtigkeit einer genaueren Untersuchung dieses Punctes hin und stellt die Beobachtungen zusammen, die er bei der Untersuchung von 36 Substanzen gemacht hat. Er findet, dass bei einigen Körpern das Lösungsmittel ohne Einfluss auf die Fluorescenz ist, so z. B. bei Lösungen von salpetersaurem Chrysanilin in Aether und in Schwefelsäure, bei ätherischer und alcoholischer Lösung des Orseillefarbstoffes, bei wässriger und alcoholischer Lösung von Aesculin und Fraxin u. a. m.

In anderen Fällen zeigt sich ein Einfluss des Lösungsmittels in einer Verschiebung der Absorptionsmaxima oder auch in einer Verschiebung der Maxima der Fluorescenz. Für die erstere vergl. man die Darstellung in Bd. III § 54—89 p. 80 u. f. dieses Handbuches. Beispiele für die zweite Er-

---

1) O. Gros, Über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceins, seiner substituierten Derivate sowie der Leukobasen derselben. Zs. physic. Chem. **37**. p. 157—192 (1901).

2) Vergl. § 586. p. 860.

3) Vergl. § 598. p. 877.

4) E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 533 u. f. (1872). — Fernere Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. Jubelband p. 303—314 (1874)

scheinung sind Auszüge von Kienruss in Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Alcohol und Aether. Alle vier zeigen 5 Maxima, jedoch liegen die Maxima beim Schwefelkohlenstoff am weitesten nach dem rothen Ende des Spectrums. Hagenbach kommt bei dem Vergleich der Beobachtungen an Lösungen von Kienruss und von Purpurin und Phtalsäure in verschiedenen Lösungsmitteln ferner zu dem Schlusse, dass nicht in allen Fällen, wo man eine Verschiebung der Absorptionstreifen beobachtet, auch eine Verschiebung der Fluorescenzmaxima eintrete. Eine bestimmte Regel ergiebt sich auch hier noch nicht.

Es liegt offenbar eine vollständige Analogie mit den Beobachtungen an Absorptionsspectren vor, und man hat zu unterscheiden zwischen einem von chemischen Nebenwirkungen unabhängigen und einem im Wesentlichen chemischen Einfluss.

Die gleichen Beobachtungen über Verschiebung von Fluorescenzmaxima in verschiedenen Lösungen macht gleichzeitig mit Hagenbach auch Morton [1]), und zwar an Lösungen der von ihm Thallin (Thallen) und Petrollucin (Petrollucen) genannten, aus Petroleum hergestellten Körper, ferner für Chrysen und eine Reihe weiterer Substanzen. Chrysen zeigt z. B. fünf Banden, die immer mehr nach Roth sich verschieben, wenn man von dem festen Körper zu Lösungen in Chloroform, Benzol, Terpentin und Aether übergeht. Man findet bei Morton auch Zahlenangaben über die Grösse dieser Verschiebung, die jedoch sehr ungenau sind.

Eine Reihe weiterer Angaben über den Einfluss des Lösungsmittels findet man bei Lommel [2]) und bei Lubarsch [3]). Letzterer findet z. B. im Gegensatze zu Lommel, dass das Spectrum von wässriger Eosinlösung von dem Fluorescenzspectrum der alcoholischen Lösung verschieden ist. Das Maximum liegt im Wasser weiter nach dem Violett als im Alcohol. Aehnlich verhalten sich Lösungen von Purpurin und Auszüge von Kienruss.

702. Mittlerweile hatte Kundt [4]) die nach ihm bekannte Regel für die Verschiebungen der Absorptionsstreifen in verschiedenen Lösungsmitteln aufgestellt. Es lag bei dem engen Zusammenhange zwischen Fluorescenz und Absorption nahe, auch die Fluorescenz von dem gleichen Gesichtspuncte aus zu untersuchen. Dies thut Stenger [5]).

1) H. Morton, Fluorescent relations of anthracene and chrysogene. Chem. News **26**. p. 199—201 (1872). — Ueber die Fluorescenz einiger fester Kohlenwasserstoffverbindungen in Steinkohlentheer und Petroleumrückständen. Pogg. Ann. **48**. p. 292—297 (1873). — Phil Mag. (4). **44**. p. 345—349 (1872). — Fluorescent relations of chrysene and pyrene. Chem. News. **31**. p. 35—36, 45—46 (1875). — H. Morton and H. C. Bolton, Investigation of fluorescent and absorption spectra of the uranium salts. Chem. News. **28**. p. 47—50, 113—116, 164—167, 233—234, 244—246, 257—259, 268—270 (1878).

2) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Wiedem. Ann. **3**. p. 113—125 (1878). — Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **159**. p. 514—536 (1876).

3) O. Lubarsch, Ueber Fluorescenz. Wiedem. Ann. **6**. p. 248—267 (1879).

4) A. Kundt, Ueber einige Beziehungen zwischen Dispersion und Absorption des Lichtes. Pogg. Ann. Jubelband p. 615—624 (1871).

5) F. Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. **38**. p. 201—230 (1886).

Er untersucht Magdalaroth, Eosin und Fluorescein, stellt von diesen Normallösungen her und zwar von Eosin und Magdalaroth in Alcohol, von Fluorescein in ammoniakalischem Wasser und fügt von diesen Ausgangslösungen jedesmal gleiche Mengen zu den verschiedenen Lösungsmitteln. Als solche benutzt er Aethylalcohol, Propylalcohol, Amylalcohol, Isobutylalcohol, Methylalcohol, Aceton, Benzol, Toluol, Aether, Chloroform, Wasser, Schwefelkohlenstoff, soweit dies für die drei Substanzen möglich war. Es ergiebt sich für Fluorescein in Propylalcohol, Aethylalcohol, Methylalkohol und Wasser die Gültigkeit der Kundt schen Regel für die Fluorescenz. Für Eosin gilt die Regel gleichfalls bei Anwendung von Amylalcohol, Isobutylalcohol, Aethylalcohol, Propylalcohol und Wasser. Aether macht jedoch als Lösungsmittel eine Ausnahme. Auch bei Magdalaroth stimmt die Regel für alle genannten Lösungsmittel, ausgenommen das Wasser, in welchem sich Magdalaroth abnorm verhält und Chloroform, das wieder wie Aether eine Ausnahme macht. In kaltem Wasser löst sich das Magdalaroth nur wenig. Erwärmt man aber, so lösen sich erhebliche Mengen, die auch nicht wieder ausfallen, wenn man wieder abkühlt. Die kalte und die warme Lösung zeigen sich jedoch verschieden. Die warme nähert sich den alcoholischen Lösungen und fluorescirt stark, wie sie auch stark absorbirt. Bei der kalten findet das Gegentheil statt. Eine besondere Stellung nehmen auch die Lösungen in Benzol und Schwefelkohlenstoff ein. Bei beiden erfährt nämlich das Absorptionsspectrum eine vollständige Veränderung, indem die einfachen Absorptionsstreifen in mehrere aufgelöst werden; dem entspricht eine starke Verschiebung des Fluorescenzmaximums, die mit einer Intensitätsabnahme verbunden ist.

Die früheren Beobachtungen hält Stenger für nicht beweisend, da sie durchweg mit zusammengesetzten und chemisch nicht genau definirten Substanzen, wie Lakmus, Orseille etc. angestellt seien, deren Componenten in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden löslich seien. Auf diese Weise sei der Vergleich stets bei verschiedenen Concentrationen vorgenommen worden.

E. Wiedemann[1]) betont gegenüber Stenger die chemische Seite des Lösungsvorganges. Er ist der Meinung, dass Hydratbildungen etc. die „Dämpfung" der im Lösungsmittel fluorescirenden Molecüle in complicirter Weise beeinflussen und die Aenderungen des Fluorescenzlichtes herbeiführen.

Stenger[2]) hält dies jedoch nicht für richtig. Er stützt sich dabei auf Versuche mit Gemischen von verschiedenen Lösungsmitteln. Mit Toluol, Schwefelkohlenstoff, Alcohol, Benzol, Xylol, Terpentinöl wird die Stärke der Absorption und Fluorescenz um so grösser, je grösser der Procentgehalt Alcohol ist, in dem man Naphtalinroth löst. Da nun der Farbstoff sich gut in

1) E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37**. p. 177—248 (1889). — Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz Erl. Ber. 1887.

2) F. Stenger, Ueber Gesetzmässigkeiten im Absorptionsspectrum. Wiedem. Ann. **33**. p. 577—586 (1888).

Alcohol, schlecht in den anderen Lösungsmitteln löst, so glaubt Stenger, dass die „Disgregation“ in Alcohol und den anderen Lösungsmitteln verschieden sei, da man nicht gleiche Verbindungen in chemisch so verschiedenen Medien annehmen dürfe. Eine Stütze hierfür erblickt er auch in den von Goppelsröder zu seiner „Capillaranalyse“ benutzten Erscheinungen[1])

703. Knoblauch[2]) hat die Beobachtungen Stengers auf zahlreichere Substanzen ausgedehnt. Er bestimmt jedoch nicht wie Stenger die Lage des Fluorescenzmaximums, sondern er schätzt die Farbe der verschiedenen Lösungen und die Helligkeit. Bei Magdalaroth und bei Eosin wird diese Helligkeitsmessung photometrisch vorgenommen. Für jede Substanz werden die benutzten Lösungsmittel dann nach der Helligkeit des in ihnen auftretenden Fluorescenzlichtes geordnet. Ich gebe hier die Tabelle der von Knoblauch geschätzten Fluorescenzhelligkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln. Diese sind nach

Substanz	Lösungsmittel	Wasser	Glycerin	Methylalcohol	Aethylalcohol	Aceton	Isobutylalcohol	Amylalcohol	Chloroform	Ricinusöl	Aethyläther	Petroläther	Gelatine	Xylol	Toluol	Benzol
Magdalaroth				4	4			3	2				3		1	1
Eosinnatrium . . .		1	2	6	5			4								
Phenosafranin . . .		1	6	7	9	11	9	10	5	8				4	3	2
Fluoresceinlithium. .		1	3	5	4			1								
Fluorescein				1	2			3								
Chrysolin		2	3	3	3		3	1								
Chrysanilin				1	2			3								
Curcumin				1	2		3	4								
Aesculin		3	3	3	3	1	3	2								
β-Phenylnaphtylamin.				5	5	3	5	4			2			1	1	1
Phenanthren					1											
Anthracen					4	3	5	4	1		4	2		5	5	5
Petroleum					5	4			1		3	2		6	6	6

abnehmenden Dielectrizitätsconstanten geordnet. Die Zahlen bedeuten relative Helligkeiten bei gleicher Concentration und Erregung mit der gleichen Quelle. Die schwächste Helligkeit ist 1.

Aus dieser Tabelle kann man nun zunächst gar keinen Schluss ziehen, ausser der alten von Pierre aufgestellten banalen Regel, „dass das Lösungsmittel die Fluorescenz beeinflusse“. Indess darf man auch gar nicht erwarten, eine derartige Regel zu finden, da die Zahlen schon deshalb nicht vergleichbar sind, weil auf die Farbänderung des Fluorescenzlichtes keine

1) F. Göppelsröder, Capillar-Analyse. Sep. Abddr. aus: Mittheilungen der Section für chemisches Gewerbe des k. k. technologischen Gewerbe-Museums Wien. o. Jahr, Selbstverlag. (1889). 64 pp. — Mitth. **2.** p. 86—114 (1888). — Mitth. **3.** p. 14— 49 (1889). — Beilagen dazu: 80 pp. 8° Mülhausen, bei Wenz und Peters 1889. Daselbst die weitere Literatur.

2) O. Knoblauch, Ueber die Fluorescenz von Lösungen. Wiedem. Ann. **54.** p. 193—220 (1895).

Rücksicht genommen ist. Man sieht auch, dass die Anordnung der Lösungsmittel nach der Grösse der Dielectricitätsconstante ohne Einfluss ist, da man die Verticalcolumnen beliebig vertauschen kann. Ein gleichmässiger Gang der Helligkeitszahlen ist auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Knoblauch sucht die scheinbare Regellosigkeit des Verhaltens der verschiedenen Lösungsmittel nun auch theoretisch zu begründen. Er unterscheidet verschiedene mögliche Einflüsse des Lösungsmittels.

1. Das Lösungsmittel kann mit der gelösten Substanz eine chemische Verbindung eingehen. Derartige Aenderungen lassen keine Berechnung zu, sie müssen im allgemeinen Falle unberücksichtigt bleiben.

2. Das Lösungsmittel bedingt für die gleiche Substanz die Association des gelösten Körpers, die ihrerseits wieder die Intensität der Fluorescenz bedingt. Diese letztere hängt also von der Dielectricitätsconstante des Lösungsmittels ab.

3. In der gleichen Weise wie die Schwingungsdauer eines kugelförmigen Resonators hängt auch die Schwingungsdauer der absorbirenden und fluorescirenden Molecel von der Dielectricitätsconstante des umgebenden Mediums ab. Es folgt daraus die Kundtsche Regel für Absorption ebenso wie für Fluorescenz [1]).

4. Soll der Betrag des absorbirten Lichtes, welcher in Fluorescenzlicht umgewandelt wird, vom Lösungsmittel abhängen.

5. Soll die Intensität des Fluorescenzlichtes umgekehrt proportional sein dem Quadrate des Brechungsexponenten des Lösungsmittels.

6. Soll die Dämpfung der schwingenden Molecüle von der Natur des Lösungsmittels abhängen.

Die Combination aller sechs Pnnkte, die von Fall zu Fall variiren und sich nicht vorher bestimmen lassen, dient nun zur Erklärung der scheinbaren Regellosigkeit. Man wird den 1. Punkt natürlich zugeben, 2. bliebe, wie im Abschnitt *d* ausgeführt worden ist, erst noch zu beweisen, 3. ist sicher nicht allgemein zutreffend, 4. ist gleichfalls hypothetisch, 5. trifft nur unter speciellen Voraussetzungen zu und 6. endlich ist auch durchaus Hypothese.

Es ist jedoch ziemlich nebensächlich für den jetzigen Zweck, welchen Werth man den Ueberlegungen 1 bis 6 beimessen will, da das Resultat ein durchaus negatives ist. Die Verhältnisse liegen also ebenso wie bei der Kundtschen Regel für die Absorptionsstreifen. Es liegt offenbar eine Gesetzmässigkeit vor, allein dieselbe wird in den meisten Fällen durch andere Einflüsse überdeckt.

---

1) Vergl. dieses Handbuch, Bd. III. p. 85, § 61. Zu den dort gegebenen Versuchen sind in neuester Zeit noch weitere hinzugekommen, in denen die optische Resonanz fein vertheilter Metalle in ihrer Abhängigkeit vom Brechungsexponent des umgebenden Mediums untersucht wird. Eine Uebersicht findet man z. B. in R. Wood, Physical Optics, New York, 1905, Macmillan. p. 487.

Eine Bestätigung der Kundtschen Regel finden auch Kehrmann und Flürschein[1], die zahlreiche Substanzen in Wasser, Alcohol, Aceton, Aether Benzol, Essigester lösen. Die Farbe wandert mit der Zunahme des molecularen Brechungsvermögens nach dem blauen Ende des Spectrums.

704. Im Zusammenhange mit chemischen Untersuchungen sind ferner zahllose Beobachtungen über den Einfluss des Lösungsmittels gemacht worden. Auch hier hat sich jedoch keine durchgreifende Gesetzmässigkeit ergeben, vielmehr zeigt sich die Complication der Erscheinung besonders deutlich. Ich führe deshalb nur einige Beispiele an, wo entweder der Einfluss des Lösungsmittels ein besonders auffälliger, oder die Erscheinung eingehender untersucht worden ist.

So haben Kehrmann und Messinger[2]) bei Untersuchungen über das Aminophenylphentriazon starke Aenderungen der Fluorescenzfarbe nach dem Lösungsmittel beobachtet.

Kauffmann und Beisswenger[3]) finden, dass 3-Aminophtalimid in Wasser und Alcohol grün, in Benzol oder Ligroin dagegen violett fluorescirt. Sie finden ferner, dass die verschiedensten Körper ähnliche Farbwechsel aufweisen, die sie „Fluorescenzwechsel“ nennen. Das einzig gemeinsame aller Körper ist der Benzolring und die Aminogruppe[4]). Alle untersuchten Körper zeigen sowohl eine Aenderung im Absorptionsspectrum wie im Fluorescenzspectrum, die jedoch nicht der Kundtschen Regel folgt. Das Moleculargewicht ist ferner in den associirenden Lösungsmitteln das gleiche; eine Tautomerie glauben die Verf. ausschliessen zu können. So kommen sie zu der Folgerung, dass Zustandsänderungen am Benzolring den „Fluorescenzwechsel“ verursachen.

Eingehender wird das Dimethylnaphteurhodin untersucht, dessen Lösung in Alcohol rothorange, in Ligroin grün fluorescirt. Es wird mit einer Quecksilberlampe beleuchtet und der Körper, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, gleichzeitig in zahlreichen Gefässen geprüft. Die Gefässe werden nach Spectralfarben geordnet. Die folgende Tabelle giebt das Resultat. In der zweiten Columne steht die Dielectrizitätsconstante des Lösungsmittels nach Drude.

Andere Amine geben theils dieselbe, theils eine ähnliche Farbenfolge. Man sieht, dass mit steigender Dielectrizitätsconstante im Allgemeinen die Farbe nach dem rothen Ende des Spectrums rückt, allein die Regel gilt nur im

1) F. Kehrmann et Flürschein, Relation entre la longueur d'onde de la lumière fluorescente d'un colorant et le pouvoir réfringent moleculaire des dissolvents. Arch. sc. phys. (4) **10**. p. 84—86 (1900). Ueber Fluorescenz. Ber. chem. Ges. **37**. 3581—3583 (1904).

2) F. Kehrmann und Messinger, Chem. Ber. **25**. p. 900 (1872).

3) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ueber das 3-Aminophtalimid. Ber. chem. Ges. **36**. p. 2494—2497 (1903).

4) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ueber Fluorescenz. Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904). — Lösungsmittel und Fluorescenz. Zs. physic. Chem. **50**. p. 350—354 (1904).

Dimethylnaphteurhodin.

Lösungsmittel	Dielectrizitätsconstante	Fluorescenzfarbe
Ligroin	1.86	grün
Aether	4.36	„grünstichig" gelb
Benzol	2.26	„grünstichig" gelb
Benzoesäureäthylester	6.04	gelb
Oxalsäurediäthylester	4.95	gelb
Pyridin	8.08	gelb
Aceton	12.4	orangegelb
Lävulinsäureäthylester	20.7	orangegelb
Benzylcyanid	15.0	orange
Aethylalcohol	21.7	orange
Methylalcohol	32.5	rothorange.

Grossen und Ganzen. Kauffmann und Beisswenger prüfen verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Die Annahme einer Association verwerfen sie auf Grund von Moleculargewichtsbestimmungen in verschiedenen Mitteln. Dass es die verschiedene Dissociation in den einzelnen Mitteln nicht allein sei, die den Wechsel bedinge, schliessen sie aus dem unvollkommenen Parallelismus zwischen dem Gang der Dielectrizitätsconstante und der Farbe. Sie glauben daher, dass zwar die verschiedene Dissociation eine grosse Rolle spiele, dass jedoch die Natur des fluorescirenden Stoffes von ebenso grossem Einfluss sei wie die Dielectrizitätsconstante.

Gegen die von Kauffmann und Beisswenger ausgesprochene Ansicht, dass der Fluorescenzwechsel auf Aenderungen am Benzolring beruhe, hat Kehrmann [1]) Einwendungen erhoben. Er untersucht zwei- und dreikernige Benzolderivate und sucht zu zeigen, dass der Platzwechsel orthochinoider Bindungen den Fluorescenzwechsel bedinge, dass also doch eine Art von Tautomerie vorliege. Dies erkennen Kauffmann und Beisswenger [2]) jedoch nicht an.

705. Ausser den genannten findet man noch äusserst zahlreiche Angaben über Aenderung der Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln in der chemischen Litteratur. Ich nenne noch Formánek [3]), der auch einige Regeln giebt, die jedoch nicht allgemein gelten. So giebt er an, dass Aethyl- und Amylalcohol im Allgemeinen die Fluorescenz verstärken, Wasser sie schwäche. Anilin als Lösungsmittel soll stets die Fluorescenz total aufheben.

Ueberblickt man die genannten Untersuchungen über den Einfluss des Lösungsmittels, so ist zunächst zu constatiren, dass bisher keine genaueren

1) F. Kehrmann, Ueber Fluorescenz. Ber. chem. Ges. **37**. p. 3581—3583 (1904).

2) H. Kauffmann und Beisswenger, Zu Kehrmanns Deutung des Fluorescenzwechsels. Ber. chem. Ges. **38**. p. 793—704 (1905).

3) J. Formánek, Ueber die Fluorescenz der Farbstoffe. Zeitschr. f. Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906). — Die qualitative Spectralanalyse, 2. Aufl. Berlin 1905 bei Mückenberger p. 219 - 223.

Beobachtungen vorliegen. Bei solchen müssten stets Helligkeitsmessungen mit Messungen der Aenderung der spectralen Lichtvertheilung parallel gehen. Keiner der Beobachter hat aber beide Seiten der Erscheinung genauer untersucht. geschweige gemessen. So fehlt es einstweilen noch an Material zur Aufstellung von Regeln. Es scheint, dass in allen Fällen chemische Einflüsse überwiegen. Daneben kommt die Kundtsche Regel vielleicht in irgend einer Weise ins Spiel. Endlich ist die Möglichkeit im Auge zu behalten, dass die gleichen Erscheinungen auftreten, über welche in Abschnitt II § 651, p. 944 bei Gelegenheit der Linienfluorescenz berichtet worden ist. Weiter dürfte die Regel Hagenbachs, dass Aenderungen im Absorptionsspectrum auftreten können ohne gleichzeitige Aenderungen im Fluorescensspectrum und umgekehrt keine Geltung haben. Doch müssen erst genauere Versuche über diese Frage entscheiden. Endlich ist nichts darüber bekannt, ob nicht in Fällen angeblichen Verschwindens der Fluorescenz lediglich die Fluorescenz aus dem Bereich des sichtbaren Spectrums hinaus rückt, jedoch nicht zerstört wird.

f) Einfluss des Aggregatzustandes.

706. In naher Verwandschaft zum Einfluss des Lösungsmittels steht der Einfluss des Aggregatzustandes und der Temperatur auf die fluorescirenden Körper. Wir wollen zunächst den ersten besprechen. Dabei entsteht jedoch eine gewisse Schwierigkeit dadurch, dass man, wie in § 572 ausgeführt, eine scharfe Grenze zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz nicht ziehen kann. In den meisten Fällen fluoresciren die Körper in ungelöstem oder gasförmigem Zustande überhaupt nicht, sie zeigen vielmehr im festen Zustande messbares Nachleuchten d. h. Phosphorescenz. Ueber die Fluorescenz der Gase, die sich im Allgemeinen in ihrem Character gänzlich von der Fluorescenz der Flüssigkeiten unterscheidet, ist bereits berichtet worden. Es kommt hinzu, dass in den seltensten Fällen die Beobachter zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz der festen Körper einen Unterschied machen, etwa indem sie mit dem Phosphoroscop entscheiden, ob es sich um ein Leuchten messbarer oder nicht messbarer Dauer handelt. Wenn gesagt wird, dass die Körper fluoresciren, so heisst das im Allgemeinen einfach, dass man sie während der Belichtung beobachtet hat.

Fast sämmtliche Beobachter aus der älteren Zeit bringen Angaben über die Fluorescenz resp. Phosphorescenz der gelösten und ungelösten Stoffe. Ich nenne nur Stokes[1]) und Becquerel[2]), die zahlreiche Farbstoffe, Chinin, Anthracen, Uransalze, Platinsalze und Mineralien untersucht haben. Becquerel[3])

1) Vergl. § 586.

2) E. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. 2. Bd. Paris 1867. — Vergl. § 595 p. 874 Anm.

3) E. Becquerel, Mémoire sur l'analyse de la lumière émise par les composés d'uranium. Ann. chim. phys. (4.) **27.** p. 539—579 (1872). — Mém. de l'Institut **40.** (2) pp. 40, 1876 — Recherches sur les divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Ann. chim. phys. (3) **55.** p. 1—119 (1859).

insbesondere hat dabei festgestellt, dass es Körper giebt, die sowohl in festem wie in gelöstem Zustande fluoresciren, z. B. Uranverbindungen. Er hat ferner gefunden, dass häufig die Fluorescenzfarbe in beiden Aggregatzuständen verschieden ist und weiter, dass es sowohl Fälle giebt, bei welchen sich eine Dauer des Nachleuchtens mit dem Phosphoroscop an den festen Körpern nachweisen liess, wie auch solche, bei welchen dies nicht der Fall war. Z. B. hörte Urannitrat auf zu fluoresciren, als es geschmolzen wurde, die Platindoppelsalze zeigten zwar im Phosphoroscope Licht, allein dasselbe war von anderer Farbe als das Fluorescenzlicht. Farbstoffe und fluorescirende Körper fluorescirten in festem Zustande gar nicht oder nur schwach, z. B. Chinin, das fest nur schwach, geschmolzen stark leuchtete. Eine Fluorescenz von Gasen konnte Becquerel nicht nachweisen.

Diese Beobachtungen hat dann Hagenbach[1]) wiederholt und ausgedehnt. Er schliesst, dass es alle möglichen Fälle gebe, und dass man aus dem Fluoresciren eines Körpers im festen oder flüssigen Zustande noch nicht auf sein Fluorescenzvermögen in einem anderen Aggregatzustande schliessen könne. Z. B. fluorescire das feste Bariumplatincyanür, dagegen das gelöste nicht; das Urannitrat fluorescire fest stark, gelöst nur schwach; Photen, Malzzucker, der Curcumafarbstoff und das Brasilin fluoresciren in beiden Aggregatzuständen stark. In festem Zustande fluoresciren nur wenig: Aesculin, Chinin u. a. während sie gelöst stark fluoresciren. Nur in gelöstem Zustande fluorescirt endlich das Naphtalinroth. Somit giebt es alle Uebergänge von dem einen Grenzfall zum anderen. Hagenbach prüft dabei die betreffenden Körper im Phosphoroscop und bezeichnet als Fluorescenz nur solches Leuchten, dessen Dauer er in seinem Phosphoroscop nicht mehr nachweisen kann. Die Zeitgrenze ist dabei etwa 1/1300 Sek.

707. Die eingehendsten Untersuchungen über den Einfluss des Aggregatzustandes rühren von Wiedemann und G. C. Schmidt her. E. Wiedemann[2]) giebt den schönen Versuch, durch Zusatz von Gelatine und Eintrocknen fluorescirende Lösungen in feste phosphorescirende Körper zu verwandeln. Eosin, Fluorescein, Magdalaroth Saffranin, Aescorcin, Harmalin, Aesculin, Chininsulfat, Acridinchlorat lösen sich in gelatinirtem Wasser. Sie fluoresciren dann meist stärker als in rein wässriger Lösung. Lässt man die gelatinösen Lösungen eintrocknen, so leuchten sie nach, besonders lange Acridinchlorat und Chininsulfat. In manchen Fällen wird das Nachleuchten durch die Eigenphosphorescenz der Gelatine überstrahlt, die länger anhält. Auch ist die Sorte der Gelatine nicht gleichgültig. Gewöhnlicher Leim gibt längeres Nachleuchten als reine Gelatine.

---

1) E. Hagenbach, Fluorescenz, Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, p. 232—257, p. 375—405, p. 508—538 (1872). — Untersuchung über die optischen Eigenschaften des Blattgrüns. Pogg. Ann. **141**. p. 245—275 (1869). — Fernere Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. Jubelband p. 303—314 (1874).

2) E. Wiedemann, Ueber Fluorescenz. I. Abh. Wiedem. Ann. **34**. p. 446—463 (1888). — Sitzber. Phys. med. Soc. Erlangen 1887.

Gelatine mit kleinen Mengen Glycerin, die noch vollkommen plastisch ist, zeigt nach Zusatz von fluorescirenden Körpern Nachleuchten. Endlich kann man die gleiche Erscheinung auch mit einem sehr schnell laufenden Phosphoroscop nachweisen, wenn man gewöhnlichen wässrigen Leim mit fluorescirenden Körpern versetzt. Ebenso wie Gelatine verhalten sich andere Colloide, wie Eiweiss (mit Eosin) und Agar-Agar.

E. Wiedemann[1]) selbst, Schmidt[2]) und Stenger[3]) haben dann diese Versuche fortgesetzt. Es zeigt sich, dass die fluorescirenden Körper in einen Zustand mehr oder weniger fester Lösung übergeführt werden können, und dass das Luminescenzvermögen erhalten bleibt, die Fluorescenz aber continuirlich in Phosphorescenz übergeht.

Es ist nun Wiedemann und Schmidt auch gelungen, dieselbe Eigenschaft für zahlreiche, besonders organische Körper nachzuweisen, die fest oder in flüssigen Lösungen kein merkbares Fluorescenz- respective Phosphorescenzvermögen besitzen. Ueber diese Untersuchungen ist bereits in § 429 p. 663 berichtet worden. Es scheint zunächst, dass durch sie die Fluorescenz auch hinsichtlich des Verhaltens der festen Lösungen continuirlich in Phosphorescenz übergeführt werde. Die infolge ihrer chemischen Constitution fluorescenzfähigen organischen Verbindungen würden sich demnach ebenso verhalten wie die Metalle bei Lösung in Oxyden. Es bleibt meines Erachtens indess immer noch ein gewisses Bedenken, ob es sich nicht doch um einen anderen Vorgang handelt, d. h. ob diese „festen Lösungen“ in colloidalen Substanzen dasselbe sind, wie die gelatinösen Lösungen anderer fluorescirender Körper und ob nicht die Entstehung der Fluorescenz oder die Zunahme der Fluorescenzhelligkeit gegenüber den gewöhnlichen flüssigen Lösungen nur auf einem Wandern der Fluorescenzstreifen aus dem Ultraviolett in den sichtbaren Theil des Spectrums beruht.

708. Die Entdeckung Lommels, dass Joddampf fluorescirt[4]), wurde für Wiedemann und Schmidt[5]) der Anlass zu einer Reihe von neuen Be-

---

1) E. Wiedemann, Beitrag zur Kenntniss der Luminescenzerscheinungen. Eders Jahrbuch **6**. p. 206—209 (1892). — E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895). — E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von reinen organischen Körpern und festen Lösungen. Zs. physic. Chem. **18**. p. 529—552 (1895). — E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand. Wiedem. Ann. **56**. p. 18—26 (1895). — E. Wiedemann, Ueber Luminescenz. Festschrift der Universität Erlangen. Erlangen 1901 bei A. Deichert 28 pp.

2) G. C. Schmidt, Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **58**. p. 103—131 (1896).

3) F. Stenger, Ueber Gesetzmässigkeiten im Absorptionsspectrum. Wiedem. Ann. **33**. p. 577—586 (1888).

4) Vergl. § 633.

5) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Lichtemission organischer Substanzen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand. Wiedem. Ann. **56**. p. 18—26 (1895). Vergl. auch § 635. — E. Wiedemann, Ueber Luminescenz, Festschrift Erlangen 1901 p. 18.

obachtungen über das Verhalten der Fluorescenz beim Uebergang vom festen zum flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand. Sie finden die früher besprochene Fluorescenz des Natrium- und Kaliumdampfes sowie die Fluorescenz einer Anzahl organischer Verbindungen als Dämpfe, Lösungen und feste Körper. Beispiele sind: Anthracen, Reten, Chrysen, Phenanthren, Anthrachinon und andere. Genauere Untersuchungen über das in verschiedenen Aggregatzuständen ausgesendete Licht wurden nicht angestellt und sind mit Ausnahme der in § 635 genannten auch in neuerer Zeit nicht ausgeführt worden. Als Regel geben Wiedemann und Schmidt an, dass die Farbe der Flüssigkeit im allgemeinen mit der Farbe des Dampfes übereinstimme, dass aber die Farbe der festen Körper in vielen Fällen wesentliche Unterschiede zeigte. Dies gilt z. B. für Anthracen und Anthrachinon. Ersteres fluorescirt als Dampf und in Lösung blau, in festem Zustand gelbgrün.

Die Zahl der Beispiele für Körper, die fest und flüssig fluoresciren, resp. phosphoresciren, liesse sich unter Heranziehung des Materials über Phosphorescenz beliebig vermehren. Doch ist es einstweilen nicht möglich, über den Wechsel der Fluorescenz und die eintretenden Veränderungen in dem Fluorescenzspectrum Regeln aufzustellen. Es fehlt, wie fast überall bei den Fluorescenz- und Phosphorescenzerscheinungen auch hier an brauchbarem Beobachtungsmaterial. Zur Feststellung solchen Materiales liegen aber gegenwärtig bereits gewisse Andeutungen vor, nachdem Stark und Meyer[1]) die ultraviolette Fluorescenz der Lösungen einer Anzahl von Benzolderivaten nachgewiesen haben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Körper, wie sie nahezu die gleichen Absorptionsspectra im flüssigen und gasförmigen Zustande besitzen, auch in gasförmigem Zustande ultraviolette Fluorescenzspectra aufweisen. Für einige der in Frage kommenden — Phenanthren und Anthracen — ist dies bereits nachgewiesen (vergl. § 635), soweit Wiedemann und Schmidt bei ocularer Beobachtung ins Ultraviolett vordringen konnten. Möglicherweise wird sich auch die Fluorescenz im festen Zustande, eventuell unter Verwendung tiefer Temperaturen feststellen lassen. Freilich bedarf es dazu einer Untersuchung mit stärkerer Auflösung, als Stark und Meyer sie für ihre Lösungen benutzten. Nachdem durch Grebe[2]) festgestellt worden ist, dass das Absorptionsspectrum des gelösten Benzols sich ebenso wie das des gasförmigen aus Banden zusammensetzt, die ganz so wie die echten Bandenspectra der Gase aus feinen Linien zusammengesetzt sind, ist es höchst wahrscheinlich, dass auch die Fluorescenzspectra der fraglichen Verbindungen sich aus Linien zusammensetzen, zum wenigsten der Flüssigkeiten. Ich füge

1) J. Stark und R. Meyer, Beobachtungen über die Fluorescenz von Benzolderivaten. Physic. Zs. 8. p. 250—255 (1907).

2) L. Grebe, Ueber Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett. Diss. Bonn. 30 pp. 1905. — Neuerdings, nach mündlicher Mittheilung, auch für Lösungen nachgewiesen.

dies hinzu, da ja, wie in § 635 ausgeführt worden ist, beim Fluorescenzspectrum des dampfförmigen Anthracens kein solcher Aufbau aus Linien nachgewiesen werden konnte. Es gehört, wie die Versuche Grebes zeigen, jedoch bereits eine beträchtliche Auflösung dazu, um die Banden des Benzols aufzulösen, die gleichfalls bisher stets als continuirliche Banden beschrieben worden sind [1]), so dass möglicherweise auch beim Anthracen noch der gleiche Nachweis geliefert werden wird. Wie dem auch sei, jedenfalls scheint es von Interesse, dass unter Hereinziehung des ultravioletten Bereiches die Fluorescenz genauer bei Körpern untersucht würde, die gleichzeitig gelöst, fest und dampfförmig fluoresciren. Als solche kämen zunächst Benzol, Anthracen, Naphtalin und Phenanthren in Betracht, vielleicht auch die anderen von Grebe untersuchten Derivate. Doch ist hier natürlich keine Grenze zu ziehen, obwohl bereits Wiedemann und Schmidt bemerkt haben, dass keineswegs alle Körper, die flüssig fluoresciren, dies auch im dampfförmigen Zustande thun, auch wenn sie sich verdampfen lassen, ohne sich zu zersetzen. Man vergleiche auch den folgenden Abschnitt.

k) Einfluss der Temperatur.

709. Dass die Temperatur auf das Fluorescenzvermögen mancher Lösungen Einfluss hat, ist bereits mehrfach erwähnt worden.

Stokes [2]) findet einen starken Einfluss der Temperatur auf die Fluorescenz des Glases, keinen auf die Fluorescenz von Lösungen. Wir können die Fluorescenz des Glases wohl zweifellos als eigentliche Phosphorescenz bezeichnen, die unter die in Absch. V des Kap. VI besprochenen Erscheinungen gehört; dann bleibt das negative Resultat für echte Fluorescenz. Aehnliche Resultate findet Becquerel [3]). Er giebt freilich an, dass man die blaue Fluorescenz des Flussspaths durch Hitze zerstören könne, während die Phosphorescenz bei der Abkühlung wieder zum Vorschein komme. Es handelt sich jedoch in diesem Falle sicher um Thermophosphorescenz.

Weiter sind zahlreiche Einzelangaben gemacht worden, namentlich in der chemischen Literatur. Ich nenne nur einige:

Bald nach dem Bekanntwerden des Magdalaroths ist aufgefallen, dass dieser Farbstoff in warmem Wasser gelöst bedeutend stärker fluorescirt als in kaltem. Zunächst handelt es sich um einen Einfluss der stärkeren Löslich-

---

1) Vergl. Bd. III. p. 484. Zu der dort genannten Literatur noch die folgende: Fr. H. Müller, Quantitative Untersuchungen über Absorption im Ultraviolett. Diss. Erlangen 1903. — E. Wiedemann, Nat. 78. p. 101 (1905).

2) Vergl. § 586.

3) E. Becquerel, La Lumière, ses causes et ses effets, Paris 1867. Bd. 1. p. 383. — E. Becquerel, Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Ann. chim. phys. (3) 55. p. 119 (1859)

keit: die Concentration nimmt zu. Kühlt man jedoch die wässrige Lösung wieder ab, so bleibt der Farbstoff gelöst. Er fluorescirt jedoch bedeutend schwächer, als in der gleich concentrirten warmen Lösung.

Umgekehrt verhält sich die alcoholische Lösung. Walter[1]) erklärt dies, ebenso wie Stenger[2]) die vorige Erscheinung, durch steigenden, resp. sinkenden Molecularzerfall der gelösten Substanz, der durch die steigende resp. sinkenden Löslichkeit verursacht werde. Es wird also der Einfluss der Temperatur als ein secundärer aufgefasst: das Lösungsmittel wird verändert resp. sein Dissociationsvermögen.

E. Wiedemann[3]) ist dann der erste, der nachweist, dass man auch durch blosse Temperaturänderung die Phosphorescenz continuirlich in Fluorescenz überführen kann. Bringt man eine eingetrocknete Lösung von Eosin in Gelatine in das Phosphoroscop, so sieht man bei gewöhnlicher Temperatur deutliche Phosphorescenz. Mit steigender Temperatur wird diese immer schwächer und bei 140° zeigt die Lösung im directen Licht beobachtet zwar noch die Fluorescenz in der alten Stärke, aber nicht mehr die Phosphorescenz. Es schliessen sich weitere Versuche aber von Dewar[4]) und von Wiedemann und Schmidt[5]) an, welche zeigen, dass bei der Temperatur der flüssigen Luft sich eine grosse Anzahl von fluorescirenden Körpern in Phosphore verwandeln. Näheres findet man in § 486 und 487.

Dass Lösungen auch oberhalb der kritischen Temperatur fluoresciren können, haben W. Ramsay und S. Young[6]), E. Wiedemann[7]) und J. Dewar[4]) gezeigt. Wiedemann untersuchte alcoholische Lösungen von Eosin und Magdalaroth, die in Glasröhren eingeschmolzen waren. Das Licht wurde durch eine Lösung von Kupferoxydammoniak geschickt und durch eine Linse concentrirt. Dann trat die Fluorescenz auch oberhalb der kritischen Temperatur deutlich hervor, besonders gut bei Magdalaroth. Saffranin zersetzte sich, auch Magdalaroth zeigte nach der Abkühlung Spuren von Zersetzung.

---

1) F. Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. **38**. p. 201—230 (1886).

2) B. Walter, Ueber den Nachweis des Zerfalls von Moleculargruppen in Lösungen durch Fluorescenz- und Absorptionserscheinungen. Wiedem. Ann. **36**. p. 518—532 (1889).

3) E. Wiedemann, Beitrag zur Kenntniss der Luminescenzerscheinungen. Eders Jahrbuch **6**. p. 208—209 (1892).

4) J. Dewar, Phosphorescence and photographic action at the temperature of boiling liquid air. Chem. News. **70** p. 252—253 (1894). — Proc. Roy. Soc. **55**. p. 340 (1894).

5) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 204—254 (1895).

6) W. Ramsay und S. Young, On the nature of liquids. Chem. News. **54**. p. 203—205 (1886). — vergl. auch § 636.

7) E. Wiedemann, Optische Notizen: 1) Ueber die Farbe des Jodes. 2) Fluorescirende Dämpfe. Wiedem. Ann. **41**. p. 299—302 (1890). Erlanger Ber. 1888*.

In jüngster Zeit haben ferner Nichols und Merritt[1]) den Einfluss tiefer Temperaturen auf zahlreiche Substanzen untersucht[2]). Ihre Beobachtungsmethode ist freilich ziemlich roh: die zu prüfenden Substanzen werden mit flüssiger Luft übergossen und mit dem Lichte eines Funkens belichtet. Beobachtet wird mit dem Auge. Fluorescenz konnte nur gesehen werden, wenn sie heller war, als das von der Oberfläche der untersuchten Körper reflectirte Licht. Ebenso wurde die Phosphorescenz mit dem Auge festgestellt, d. h. es wurde die Belichtung unterbrochen und beobachtet, wie lange und in welcher Farbe der Körper nachleuchtete. Kurzdauernde Phosphorescenzen konnten auf diese Weise natürlich nicht beobachtet werden. Nichols und Merritt theilen die beobachteten Körper in vier Klassen ein. In die erste gehören die Substanzen, die bei — 186° weder Phosphorescenz noch Fluorescenz zeigten, in die zweite diejenigen, die nur Phosphorescenz aber keine Fluorescenz zeigten, in die dritte solche, die nur Fluorescenz zeigten, und in die vierte endlich solche, die sowohl Fluorescenz wie Phosphorescenz aufweisen. Nach dem Gesagten ist jedoch diese Eintheilung sehr problematisch. Es ist fast wahrscheinlich, dass alle beobachteten Luminescenzen messbare Dauer besitzen und dass alle hier genannten Unterschiede lediglich Unterschiede in der Intensität und Dauer der Phosphorescenz resp. in der Abklingungsgeschwindigkeit der verschiedenen Banden sind, aus welchen sich die Phosphorescenzspectra zusammensetzen[2]). Bemerkenswerth ist das verschiedene Verhalten einiger Lösungen in gefrorenem Zustande. Einige leuchten stark nach, andere „fluoresciren“. Da leider keine empfindliche Methode und kein Phosphoroscop angewendet wurde, so lassen sich kaum Schlüsse aus den Tabellen ziehen. Für eine Reihe von Körpern, die in ihnen als bei 18° nicht fluorescirend oder phosphorescirend bezeichnet werden, ist das Gegentheil längst nachgewiesen wie z. B. für festes Chinin, Naphthalin, Acridin, Cyaninlösung, u. a. Ferner ist bei den Lösungen, meistens alcoholischen, nicht die Phosphorescenz des Lösungsmittels berücksichtigt. Ich gebe aber doch im Folgenden die Tabellen wieder, weil sie sich möglicherweise nützlich erweisen werden bei Untersuchungen über das Verhalten der Luminescenz beim Uebergang der verschiedenen Aggregatzustände. Die unter „Intensität“ und „Dauer“ gegebenen Zahlen beruhen auf Schätzungen in willkürlichem Maasse; sie steigen mit der Dauer und Intensität. Die Angaben für 18° lasse ich weg.

---

1) E. L. Nichols und E. Merritt, Studies in luminescence. Physic. Rev. 18. p. 355—365 (1904) ib. p. 120—122. — Jahrb. f. Electronik 2. p. 154—162 (1905). — Vergl. auch § 491.

2) Man vergl. § 491.

Verhalten bei — 186°.

Substanz	Nach Belichtung			Während Belichtung	
	Farbe	Intensität	Dauer	Farbe	Intensität
Acetamid	blau	1	—		
Acetessigsäure	weiss	3	3	bläulich	1
β-Acetnaphthalid	gelb	3	3	purpur	3
Acetophenon	grünlich	3	4	grün	4
Acridin				weiss	1
Acridinsulfat (Lösung)	weiss	1	2		
Albumin	weiss	1	—		
Alcohol	weiss	2	2		
Amylacetat	weiss	3	1	blau	3
Anissäure	blau	5	2		
Anthrachinon	gelb	4	1		
Anthrachinon alcoh. Lös.	bläulichweiss	4	4		
Anthracen	weiss	1	3	blau	4
Anthranol	gelb	3	1	zitronengelb	4
Antipyrin	weiss	2	3		
Arsenik	weiss	1	1		
Arsenik, glasig	weiss	2	—		
Asparagin	bläulich	3	3		
Benzaldehyd	weiss	1	4		
Benzoesäure	grün	3	3	blau	3
Bensoesaures Ca.	blau	1	3	blau	3
Benzophenon	weiss	3	2		
Campher	weiss	1	—		
Carbazol				blauviolett	3
Carbostyril	weiss	3	2		
Casein	bläulich	1	—		
Cetylalcohol	bläulich	5	4		
Chinin (Alcaloid)	weiss	3	2		
Chininsulfat (fest)	weiss	3	2		
Chininsulfat (H_2O)	weiss	3	—	blau	4
Chinolin	weiss	2	3		
Cumarin	weiss	1	2		
Cyanin				roth	4
Dianthracen	gelb	3	2	blau	4
Dimethylanthracen	weiss	1	3	grünlich	2
Diogen	weiss	1	1		
Diphenylmethan	grünlichgelb	5	4	purpur	3
ikonogen				purpur	3
rythrit	weiss	3	2		
ssigsäure	blaugrün	2	4		
ucalyptol	weiss	schwach	—		
uchsin (Alcohol)				roth	3
uselöl	weiss	3	3		
lukose	weiss	2	3		
ydroazobenzol	grünlich	1	2		
ydrochinon	grünlich	3	3		
nogen	weiss	1	—	violett	4

Verhalten bei — 186°.

Substanz	Nach Belichtung			Während Belichtung	
	Farbe	Intensität	Dauer	Farbe	Intensität
Limonen (dextra) . . .	weiss	1	1		
Malachitgrün (Leuko) .	grünlich	3	3		
Mellit	purpur	6	1	purpur	4
Mellitsäure	bläulich	5	3	blau	3
Menthol.	weiss	3	3		
Metacarbol	grün	5	3		
Methylaminhydrochlorid .	weiss	3	3		
Metol Hauff	blau	4	1		
Myricilalcohol	blau	5	3		
Naphtalin	weiss	1	—		
Naphtoesäure				blau	5
Oxalsäure	weiss	1	2	violett	2
Palmitinsäure	grün	4	3		
Phenanthren	grün (Lösung) in Alcohol	5	4		
Phenanthren (fest) . . .	gelb	4	2	blau	4
Phenolphtalein . . . . (Alcohol und Wasser)	weiss	3	3		
Phenolphtalein . . . . (Alcohol)	blau	3	3		
Phenylessigsäure . . .	weiss	5	3		
Phenylpropionsäure . .	weiss	1	—		
Phenylthiocarbamit . .	weiss	1	2		
Phenylthiomethan . . .	weiss	1	2		
Phosphorpentoxyd . . .	weiss	3	3		
Phthalsäure (iso) . . .	grünlichgelb	3	2		
Phtalsäure.	blau	4	3		
Piperin				blau	5
Piperiden	grünlich	5	3		
Pyridin	weiss	1	—		
Pyrocatechin	grünlich	5	4		
Salycilsäure	weiss	1	3		
Salycilsaures Methyl . .	weiss	1	2	blau	4
Stearinsäure	grün	5	1	weiss	schwach
Tetrachlorphthalsäure. .	weiss	3	2	blau	4
Thiocarbanilid	weiss	1	—		
Thioharnstoff.	weiss	schwach	—		
Thiophen	weiss	3	2		
Tolidin	bläulich	4	3		
Triphenylmethan . . .	weiss	3	4	blau	2
Urannitrat.		gleichförmiges Leuchten bei allen Temperaturen			
Uranoxyd (gelb) . . .					
Uranylfluoridfluorammonium					
Wasserstoffsuperoxyd . .	weiss	2	3	grünlich	3
Zitronensäure	grünlich	3	3	grün	4

Ausser den angeführten sind noch zahlreiche Angaben bei Untersuchungen mit flüssiger Luft gemacht worden[1]).

710. Endlich sind die Versuche Geigers[2]) anzuführen, der auf Veranlassung von E. Wiedemann für Uranglas sowie gelatinöse Lösungen von Fluorescein und Eosin die Abhängigkeit der Fluorescenz (Phosphorescenz) von der Temperatur im Bereiche 20—150° photometrisch verfolgt hat. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe, als Photometer ein Vierordtsches Spectralphotometer. Die festen Lösungen in Gelatine in einer Dicke von 0.1 mm werden durch Aufgiessen der Lösung auf Quecksilber hergestellt. Aussèrdem wurde für Uranglas der Extinctionscoefficient bei den Temperaturen 20° und 500° gemessen. In den folgenden Tabellen sind die Werthe für das Verhältniss der Intensität des Vergleichslichtes zur Intensität des Fluorescenzlichtes gegeben.

Uranglas.

$\lambda =$	529	523	516	509	502	496	493	490
$T =$ 20°	0.681	0.683	0.800	0.749	0.701	0.681	0.674	0.662
$T =$ 50°	0.663	0.662	0.767	0.714	0.676	0.665	0.665	0.642
$T =$ 75°	0.645	0.642	0.729	0.688	0.651	0.638	0.626	0.609
$T =$ 100°	0.604	0.600	0.076	0.632	0.597	0.576	0.565	0.549
$T =$ 125°	0.581	0.575	0.634	0.597	0.562	0.544	0.533	0.511
$T =$ 150°	0.567	0.563	0.604	0.569	0.544	0.521	0.512	0.481

Fluorescein in Gelatinė.

$\lambda =$	526	519	512	505	499	493	490
$T =$ 20°	0.760	0.740	0.727	0.705	0.693	0 671	0.662
$T =$ 100°	0 747	0.727	0.710	0.687	0.664	0.641	0.631
$T =$ 150°	0.734	0.708	0.685	0.652	0.622	0.539	0.575

Eosin in Gelatine.

$\lambda =$	537	532	529	526	523
$T =$ 20°	0.465	0.478	0.500	0.532	0.573
$T =$ 100°	0.455	0.467	0.483	0.518	0.555
$T =$ 150°	0.441	0.452	0.571	0.497	0.550

Die Aenderung des Extinctionscoefficienten des Uranglases war im wenig brechbaren Theil des Spectrums zwischen 20° und 300° klein, nahm aber nach dem Violett zu. Trägt man die gegebenen Zahlen graphisch auf, so erhält man für Uranglas Curven mit einem Maximum, für die beiden anderen Körper aufsteigende resp. absteigende Aeste solcher Curven. Die

1) Z. B. G. Bargellini, Rend. della Soc. Chim. di Roma, 2. p. 124 (1907)*. Bargellini findet, dass keine der alcoholischen und ätherischen Lösungen, die er untersucht, bei der Temperatur der flüssigen Luft fluoresciren, wenn sie es bei gewöhnlicher Temperatur nicht thun.

2) M. Geiger, Ueber die Fluorescenz bei verschiedenen Temperaturen. Abh. d. naturf. Ges. Nürnberg 16. p. 1—8 (1906).

Helligkeit des Fluorescenzlichtes nimmt in allen Fällen mit steigender Temperatur ab. Dabei behalten die Intensitätscurven jedoch ihren Character; die Maxima- und die Minima scheinen sich nicht zu verschieben. Beim Uranglase ist die Abnahme der Helligkeit sehr bedeutend; dies entspricht früheren Beobachtungen an gewöhnlichem Glase.

711. Ueberblickt man die angeführten Beobachtungen, so zeigt sich, dass man vielfach die Phosphorescenz durch Steigerung der Temperatur in Fluorescenz überführen kann. Man kann sich in der Weise, wie es in § 492 geschehen ist, ein Bild von diesem Vorgange machen, das mit den beobachteten Erscheinungen übereinstimmt. Will man sich ein detaillirtes Bild machen, so muss man eine Theorie über den Mechanismus der Fluorescenz und Phosphorescenz aufstellen. Man vergl. hierfür den Abschnitt 9 des Kap. V. und Abschnitt 4 dieses Kapitels. Ich begnüge mich hier damit, die Thatsachen zusammenzufassen.

1) In allen Fällen wird bei abnehmender Temperatur die Dauer des Nachleuchtens gesteigert, die Aufspeicherung der Energie wird gegenüber der Abnahme begünstigt.

2) In vielen, jedoch nicht in allen Fällen ändert sich die Farbe des Lichtes, häufig derart, dass das Fluorescenzlicht kürzere Wellenlängen hat, als das Phosphorescenzlicht. Ob dabei, ähnlich wie bei den von Lenard und Klatt untersuchten Metallphosphoren, Banden von verschiedener Abklingungsgeschwindigkeit auftreten, ist noch nicht untersucht, ebensowenig, ob sich Banden verschieben. In einzelnen Fällen scheint dies nicht zuzutreffen.

3) Viele Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht fluoresciren, werden bei tiefen Temperaturen phosphorescirend. Es ist noch nicht untersucht, ob dies einer Verstärkung der bei gewöhnlicher Temperatur bestehenden schwachen Phosphorescenz oder einem Wandern von ultravioletten Fluorescenzbanden mit gleichzeitiger Umwandlung der Fluorescenz in Phosphorescenz entspricht.

4) In vielen Fällen kann man die Temperatur fluorescirender Lösungen bis über den kritischen Punkt steigern, ohne dass die Fluorescenz sich ändert. In anderen Fällen treten Aenderungen in der Farbe und Intensität ein. Letztere kann zu-, aber auch abnehmen. Es ist noch nicht quantitativ untersucht, in wieweit dieser Wechsel mit der Dissociation des gelösten Körpers parallel geht.

5) Da bei Temperaturänderungen in weiten Grenzen zugleich Aenderungen im Aggregatzustand eintreten, so gelten gleichzeitig die Ausführungen aus dem Abschnitt *i*.

6) Für die Aenderungen der Fluorescenz der Lösungen mit der Temperatur sind die in § 70—78 Bd. III dieses Handbuches besprochenen Untersuchungen über die Veränderung der Absorption mit der Temperatur heranzuziehen. Es erscheint plausibel, ist aber noch nicht nachgewiesen, dass Verschiebungen von Absorptionstreifen mit der Temperatur auch Verschiebungen der zu-

gehörigen Fluorescenzstreifen entsprechen. Trifft dies zu, so wird man dieselben Complicationen erwarten müssen, die bei der Veränderung der Temperatur für die Absorptionsspectra eintreten. Brauchbare Messungen für die Fluorescenzspectra liegen bisher nicht vor. Doch ist auch das zum Vergleich heranzuziehende Material an Beobachtungen über Absorptionsspectra fluorescirender Körper relativ gering, da ausser Königsberger[1]) und Bremer[2]) die meisten Beobachter ausschliesslich Metallsalzlösungen untersucht haben.

l) Ultramikroscopische Eigenschaften fluorescirender Körper.

712. In den Zusammenhang der in den letzten Abschnitten besprochenen Erscheinungen passen am Besten einige mit Hülfe des Ultramikroscops ausgeführte Beobachtungen über das Verhalten gelöster fluorescirender Körper. Siedentopf und Zsigmondy[3]) haben zuerst einige Beobachtungen hierüber angestellt. Im Ultramikroscop zeigt eine wässrige Fluoresceinlösung in einer Verdünnung 1 : 1000000 noch einen intensiven Lichtkegel, nachdem das von den Colloiden des Wassers herrührende Licht durch einen Nicol beseitigt ist. Auch nach weiterer 100 facher Verdünnung ist dieser Kegel noch zu sehen. Es gelingt jedoch nicht, ihn aufzulösen, selbst nicht bei Anwendung von Beleuchtungsobjektiven aus Quarz und Flussspath.

Aehnlich verhalten sich Aescorcein, das noch bei einem Gehalt von $2.5 \cdot 10^{-7}$ mgr. im mm^3 den Kegel zeigt, und Tetrajodfluorescein. Zsigmondy ist der Meinung, dass es wenig wahrscheinlich sei, dass man die Molecüle gelöster und diffundirender fluorescirender Körper als Electrolyte werde nachweisen können. Möglicherweise werde dies jedoch bei colloidalen Lösungen gelingen.

Michaelis[4]) untersucht zahlreiche Farbstoffe. Während Fuchsin, Methylviolett u. a. theilweise auflösbar sind (Michaelis nimmt zwei Phasen des Farbstoffes an), erweist sich der Fluorescenzkegel von Fluorescein, Eosin, Toluidinblau, Nilblau, Methylenblau als unauflösbar. Es erscheint von Interesse, dass derartige Versuche in der von Zsigmondy angegebenen Richtung fortgesetzt würden.

Endlich sei an die Beobachtungen A. Köhlers[5]) mit dem für ultraviolettes Licht eingerichteten Mikroscop erinnert.

---

1) J. Königsberger, Ueber die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes in festen Körpern von der Temperatur. Drudes Ann. **4.** p. 796—810 (1901).

2) H. Bremer, Einfluss der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspectren derselben. Inaug. Diss.-Erlangen. — Auszug: Zs. f. anorg. Chemie 1. p. 104—125 (1892).

3) R. Zsigmondy, Zur Erkenntniss der Kolloide, Jena bei G. Fischer 1905, p. 152—153.

4) L Michaelis, Virchows Archiv **179.** p. 195—208 (1905.) — R. Zsigmondy, Zur Erkenntniss etc. p. 160.

5) A. Köhler, Eine mikrophotographische Einrichtung für ultraviolettes Licht ($\lambda = 275\ \mu\mu$) und damit angestellte Untersuchungen organischer Gewebe. Physical. Zs. **5.** p. 666—671 (1904). Man vergl. auch die Discussion ib. p. 671—673.

m) Zeitlicher Verlauf der Fluorescenz.

713. Dass das Fluorescenzlicht fluorescirender Flüssigkeiten sogleich mit der Unterbrechung der Belichtung aufhört, haben schon die ersten Beobachter bemerkt, insbesondere Stokes[1]. Dann hat Esselbach[2] als erster Messungen angestellt. Es gelang ihm, für das Leuchten des Uranglases eine Dauer von $^1/_{2000}$ Sec. nachzuweisen, jedoch nicht für Flüssigkeiten. Unabhängig von ihm hatte E. Becquerel das von ihm erfundene Phosphoroscop[4] auf die fluorescirenden Flüssigkeiten gerichtet. Es gelang ihm jedoch bei keiner einzigen Lösung, ein Nachleuchten zu beobachten. Das gleiche Resultat erhielt Hagenbach[5] ausser bei zahlreichen untersuchten Lösungen auch bei festem Bariumplatincyanür, Photen und Brasilin. Die Zeitgrenze, bis zu der er gelangte, betrug indess nur etwa $^1/_{1300}$ Sec. Becquerel kam bereits bis zu 0,0002 Sec. Mit dem verbesserten Apparate von E. Wiedemann[6] kann man jedoch leicht bis zu einigen Millionstel Sec. kommen. Auch dann bleiben jedoch die Lösungen im Phosphoroscop dunkel[7]. In neuerer Zeit scheinen Messungen nicht mehr angestellt worden zu sein. Insbesondere sind auch Gase bisher nicht im Phosphoroscop untersucht worden. Es scheint nicht ohne Interesse, den Versuch zu machen, die Grenze für die Dauer des Nachleuchtens noch enger zu ziehen, als es bisher geschehen ist, und es würden sich mit den jetzigen Hülfsmitteln, z. B unter Benutzung der Doppelbrechung in electrischen Wechselfeldern, wohl auch empfindlichere Anordnungen construiren lassen.

n) Einfluss der Wellenlänge des erregenden Lichtes.

714. Im historischen Theile ist bereits ausführlich über die verschiedenen im Laufe der Zeit über den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der erregenden und der erregten Strahlen aufgestellten Sätze und über die Versuche berichtet worden, diese Sätze zu beweisen oder zu widerlegen. Ferner ist in § 665 eine kurze Uebersicht über die hergehörigen Erscheinungen gegeben worden. Bei der Unübersichtlichkeit des Materials im Einzelnen und der vielfach wenig klaren Ausdrucksweise vieler Autoren, scheint es mir für den jetzigen Zweck am Besten, nicht nach der zeitlichen Folge der einzelnen Arbeiten, sondern nach sachlichen Gesichtspunkten vorzugehen.

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des erregenden Lichtes und der des erregten schliesst die weitere Frage ein, welche

---

1) Vergl. § 586.

2) E. Esselbach, On the duration of fluorescence. Rep. Brit. Ass. 1862, Abstr. p. 22. Die Versuche wurden 1856 angestellt.

3) E. Becquerel, Recherches sur divers effets qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. Ann. chim. phys. (3) **55**. p. 5—119 (1859).

4) Vergl. Kap. 5, Abschn. 3 p. 706 ff dieses Bandes.

5) E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405, 508—538 (1872), siehe besonders p. 523.

6) E. Wiedemann, Ueber Fluorescenz. Wiedem. Ann. **34**. p. 446—463 (1888). Vergl. p. 709 des Bandes.

7) Man findet bei Wiedemann noch Angaben über die zur Beobachtung von Flüssigkeiten erforderlichen Modificationen des Phosphoroscops.

Wellen denn überhaupt erregend bei verschiedenen Körpern wirken. Die Hauptthatsachen für beide Punkte sind bereits in § 665 besprochen worden. Ich führe sie nochmals kurz an, um dann an jeden einzelnen Punkt anzuknüpfen.[1])

1) Nur Körper mit selectiver Absorption fluoresciren.

2) Das Spectrum des Fluorescenzlichtes besteht aus „Banden". Die Banden können einzeln oder zu mehreren auftreten.

3) Das Spectrum des Fluorescenzlichtes kann im Bereiche der sichtbaren oder der ultravioletten Strahlen liegen.

4) Zu einem Absorptionsstreifen können mehrere Fluorescenzstreifen gehören.

5) Zu verschiedenen Absorptionsstreifen kann derselbe Streifen im Fluorescenzspectrum gehören.

6) Es giebt in den Absorptionsspectren fluorescirender Körper neben activen auch inactive Absorptionsstreifen.

7) Der Bereich und das Maximum einer Fluorescenzbande liegen stets höher (im Sinne wachsender Wellenlängen), als der Bereich und das Maximum jeder erregungsfähigen Absorptionsbande (erweiterte Stokessche Regel).

Die bisher angeführten Punkte dürften sichergestellt sein. Die weiterhin zu nennenden sind es nicht. Ich gebe sie daher in Form von Fragen.

8) Fällt das Maximum der Erregung mit dem Maximum der Absorption in der erregenden Bande zusammen?

9) Ist die Form der Intensitätscurve im Fluorescenzspectrum von der Wellenlänge des erregenden Lichtes unabhängig?

10) Bestehen Beziehungen zwischen der Lage der Absorptionsstreifen resp. ihrer Grenzen und der Lage der Fluorescenzstreifen?

11) Wie verhält sich die Intensität der Erregung bei Erregung durch verschiedene Absorptionsstreifen?

715. Zu 1). Da die selective Absorption in engster Beziehung steht zu der chemischen Constitution, und nach dem übereinstimmenden Ergebniss aller neueren Dispersionstheorien das Vorhandensein von Ionen oder Elektronen bedingt, so folgt, dass auch die Fluorescenz die gleichen Beziehungen aufweisen muss. Lommel[2]) will die selective Absorption noch weiter eintheilen, ähnlich wie H. W. Vogel, Melde u. a.[3]), indem er Körper mit sehr

1) In der älteren Literatur wird stets zwischen dem Absorptionsspectrum und dem Spectrum des erregten Lichtes dadurch unterschieden, dass Bezeichnungen wie „Fluorescenzspectrum" (erregtes Licht) und „fluorescirendes Spectrum" (erregendes Licht) angewendet werden. Wieder andere benutzen die Bezeichnung fluorescirendes Spectrum für den Streifen Fluorescenzlicht den man sieht, wenn man das Spectrum des erregenden Lichtes auf der zu prüfenden Substanz entwirft. Da jedoch einige Autoren dieselben Bezeichnungen im gerade entgegengesetzten Sinne benutzen, und der Unterschied beider Namen nicht ohne besondere Festsetzung erkannt wird, so habe ich zur Vermeidung von Zweideutigkeit es vorgezogen, stets die Bezeichnungen „erregtes und erregendes Licht" „Absorptionsspectrum und Fluorescenzspectrum" oder Umschreibungen davon anzuwenden. Wenn Ausdrücke wie Fluorescenzbande etc. gebraucht werden, so beziehen sie sich stets auf emittirtes Licht.

2) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Erlanger Ber. 23. Juli 1877. Wiedem. Ann. 3. p. 113—126 (1878).

3) Vergl. Bd. III, § 46 p. 67.

starken Absorptionsstreifen und Körper mit einseitiger Absorption des brechbareren Endes des Spectrums unterscheidet. Die ersten sollen der „strengen" Stokesschen Regel nicht folgen, wohl aber die an zweiter Stelle genannten. Die ersteren sind lebhaft gefärbt, die zweiten nicht. Neben den intensiven Absorptionsstreifen können aber bei beiden Classen noch verwaschene Streifen, sogenannte „Schatten" auftreten. Diese Schatten sollen jedoch unwirksam sein. Wie schon in Band III bemerkt worden ist, beruht diese Eintheilung auf rein äusserlichen Merkmalen und hat daher keinen Werth. Auch ist bei ihr die Absorption im Ultraviolett gar nicht berücksichtigt. In wieweit die Eintheilung der Fluorescenzspectra Anspruch auf Gültigkeit hat, wird beim Punkte 8) noch zu erörtern sein. — Man kann endlich die Frage aufwerfen, ob stets mit selectiver Absorption auch Fluorescenz verknüpft ist. Wenn nun auch im Bereiche des unsichtbaren Spectrums bisher erst wenige Untersuchungen angestellt worden sind, so scheint doch in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle das Auftreten selectiver Absorption nicht zu genügen, es scheint vielmehr eine bestimmte chemische Constitution nothwendige Bedingung zu sein. Man vergl. auch die Bemerkungen zu 6). Neben fluorescenzfähigen Absorptionsstreifen giebt es inactive.

716. Zu 2). Von allen Beobachtern ist übereinstimmend festgestellt worden, dass das Fluorescenzlicht aus Banden besteht, d. h. aus relativ kurzen Stücken eines in dem früher definirten Sinne, continuirlichen Spectrums, die ein Maximum oder auch mehrere relative Maxima besitzen uud, ähnlich wie die Absorptionsmaxima, mehr oder weniger steil nach beiden Seiten abfallen. Es ist eine Streitfrage, ob eine chemisch definirte Substanz mehrere solche Fluorescenzbanden besitzen kann. Schon von den ersten Beobachtern sind derartige Fluorescenzspectra beschrieben worden, und man hat sie als „intermittirende Fluorescenzspectra", die Erscheinung als „Intermittenz" bezeichnet oder auch als „zusammengesetzte Fluorescenz". Dann hat Pierre[1]) auf Grund der Beobachtung, dass man derartige Fluorescenzspectra durch Mischung verschiedener Substanzen herstellen kann, die Ansicht ausgesprochen, dass die zusammengesetzte Fluorescenz ein Zeichen der Mischung zweier Körper sei, und dass alle chemisch einfachen Körper auch ein einfaches Fluorescenzspectrum besässen. E. Hagenbach[2]) hält dies nur für manche Körper für richtig, wie z. B. Guajak, Purpurin, Orseille, Lakmus, die wahrscheinlich Gemische seien, nicht dagegen für Chlorophyll und besonders für das Urannitrat. Er verweist auch darauf, dass bei manchen fluorescirenden Körpern anscheinend Beziehungen zwischen den Wellenlängen der Fluorescenzmaxima beständen, die eine derartige Mischung unwahrscheinlich machten. Lommel[3]) rechnet die Körper mit mehreren Fluorescenzstreifen in eine besondere Klasse,

1) V. Pierre, Beiträge zur genaueren Kenntniss der Gesetze der Fluorescenzerscheinungen. Wien. Ber. **53**. (2) p. 704—727 (1866).

2) E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Wiedem. Ann. **146**. p. 65—89, 232—257, 375—405. 505—538 (1872). Pogg. Ann. **141**. p. 26—51 (1871).

3) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Wiedem. Ann. **3**. p. 113—126 (1878).

da er ihnen eine theilweise Erfüllung der strengen Stokesschen Regel zuschreibt. Er lässt jedoch unentschieden, ob es sich um Gemische handelt oder nicht. In einigen Fällen schliesst er — nicht zwingend — aus der Verschiedenheit der Fluorescenz der mit verschiedenen Lösungsmitteln bereiteten Auszüge, dass die betreffenden Körper Gemische seien. Dabei beobachtet er jedoch eine Erscheinung, die nicht recht zu der Annahme von Mischungen in jedem Falle passen will. Stellt er nämlich künstliche Mischungen her, so kann er Körper mit mehreren Fluorescenzstreifen erhalten. Allein diese Streifen zeigen eine viel grössere Mannigfaltigkeit des Verhaltens als die natürlichen Körper, die alle einen Theil des Fluorescenzspectrums besitzen, der der Stokesschen Regel streng folgt, neben einem, der ihr nicht folgt, während man künstliche Körper mit beliebig vielen Streifen herstellen kann, die alle der Stokesschen Regel folgen oder auch nicht. Derselbe Gegenstand ist dann häufig erörtert worden. Ich erwähne nur, dass in neuester Zeit Nichols und Merritt[1]) ausdrücklich die These aufstellen, dass kein Beispiel doppelter oder mehrfacher Fluorescenz bekannt sei in Fällen, wo nur eine fluorescenzfähige Substanz vorhanden sei. Wo mehr als eine Fluorescenzbande existire, wie beim Chlorophyll, rühre jede Bande von einem besonderen in der Lösung enthaltenen fluorescirenden Molecül her.

Mir scheint jedoch, dass diese These nicht richtig ist. Schon Hagenbach hat die Beispiele angegeben, die sie widerlegen: die Fluorescenz der Uranverbindungen und der Platindoppelsalze. Die Fluorescenz des Chlorophylls kann man allerdings nicht als Beispiel anführen, wie am besten aus den in Kap. I besprochenen Untersuchungen über die Absorptionsspectra der Chlorophyllverbindungen hervorgeht. Es ist aber auch, wie schon Lommel bemerkt hat, a priori nicht einzusehen, warum chemische Verbindungen, die in Absorption mehrere Banden zeigen, dies nicht auch in Fluorescenz thun sollen. Endlich sind auch die Beobachtungen über die Fluorescenz einiger Benzolderivate im Ultraviolett zu nennen, aus denen hervorgeht, dass die betreffenden Fluorescenzspectra aus mehreren Banden bestehen[2]). Es bleibt, wie bereits in § 708 erwähnt wurde, freilich noch festzustellen, ob Benzol und seine hier in Frage kommenden Derivate nicht ein aus Linien zusammengesetzes Fluorescenzspectrum besitzen, das ihren Absorptionsspectren in Lösungen entspricht.

Dem steht allerdings entgegen, dass die Fluorescenzbanden sich, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, niemals in Linien auflösen oder sich zu Linien zusammenziehen, auch wenn man mit möglichst homogenem Lichte anregt. Sie behalten stets ihren continuirlichen Character. Sollte sich z. B. das Fluorescenzspectrum des Benzols oder anderer Körper in Linien auflösen

1) E. Nichols und E. Merritt, Studies in luminescence. Physic. Rev. 19. p. 36 (1904). Sie selbst untersuchen ein Uranglas, das merkwürdigerweise nur ein Maximum zeigt.

2) J. Stark und R. Meyer, Beobachtungen über die Fluorescenz von Benzolderivaten. Physical. Zs. 8. p. 250—255 (1907).

lassen, so würden dieselben Fragen entstehen, die bei der Fluorescenz der Gase und Dämpfe besprochen worden sind. Namentlich würde die Untersuchung bei monochromatischer Anregung Interesse bieten.

717. Zu 3) Hier ist nur der negative Theil der Aussage von Interesse. Es ist bisher niemals eine Fluorescenz im Ultraroth nachgewiesen worden. Man vergl. auch die Bemerkungen in Abschnitt 4.

Zu 4) und 5) Die hierher gehörigen Beobachtungen sind gleichfalls bereits von Stokes und Becquerel gemacht und häufig wiederholt worden. Hagenbach [1]) giebt verschiedene Beispiele. Naphtalinroth zeigt z. B. drei Absorptionsstreifen, welche alle Fluorescenz erregen. Im Fluorescenzspectrum findet man jedoch nur ein einziges Maximum. Bei einer Lösung von frischem „Chlorophyll" findet er 7 active Absorptionsstreifen, jedoch nur zwei Maxima in dem Fluorescenzspectrum. Ein Auszug aus Kienruss besitzt dagegen 5 Maxima im Fluorescenzspectrum und auch 5 active Absorptionsmaxima. Endlich haben Bichloranthracen, Photen und Petroleum 6 Maxima im Fluorescenzspectrum und nur ein Maximum activer Absorption. Urannitrat hat nach Hagenbach 8 Fluorescenzmaxima, jedoch nur ein Maximum activer Absorption, Uranglas 5 Maxima im Fluorescenzspectrum.

Zu 6) Neben activen können auch inactive Absorptionsstreifen vorkommen. Ich nenne als Beispiel das Urannitrat, für welches schon Stokes [2]) die betr. Beobachtung gemacht hat, die dann von Hagenbach [3]), Becquerel [4]), Morton und Bolton [5]) u. a. weiter verfolgt worden ist. Das Fluorescenzspectrum zeigt 8 Maxima, das Absorptionsspectrum neben allgemeiner Absorption des violetten Theiles eine Anzahl Banden im Blau und Grün (vergl. Bd. III. p. 422). Die Fluorescenz wird jedoch nur von der violetten Absorption, nicht von den genannten Absorptionsbanden, erregt. Dasselbe gilt für Uranglas, wie besonders Lubarsch [6]) feststellt, während Nichols und Merritt abweichende Angaben machen.

Dem gegenüber kommt Lommel [7]) auf Grund seiner Theorie zu dem Satze: „Dass im fluorescirenden Spectrum (d. h. in dem Bereiche des auf

1) E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 377—405, p. 505—538 (1872).

2) Vergl. § 586.

3) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 535 (1872).

4) E. Becquerel, Mémoire sur l'analyse de la lumière émise par les composés d'uranium phosphorescents. C. R. **75**. p. 296—303. — Ann. chim. et phys. (4) **27**. p. 559—579 (1872). — Mém. de Institut **40**. (2) 40 pp. (1876). — Etude spectrale des corps rendus phosphorescents par l'action de la lumière ou par les dicharges électriques. C. R. **101**. p. 205—210 (1885).

5) H. Morton and C. Bolton, Investigations of the fluorescent and absorption spectra of uranium salts. Chem. News **28**. p. 47—50, 113—116, 164—167, 233—234, 244—246 257—259, 268—270 (1873).

6) O. Lubarsch, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).

7) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **141**. p. 26—51 (1871). — Theorie der Absorption und Fluorescenz. Erlang. Ber. 10. Dez. 1877. — Wiedem. Ann. **3**. p. 251—286 (1878).

die fluorescirende Substanz entworfenen Sonnenspectrums) jedem Maximum der Absorption ein an derselben Stelle gelegenes Maximum der Fluorescenz entspreche, in dem die Intensitätsunterschiede jedoch weniger schroff seien als in dem Absorptionsspectrum (eine Folge der Absorption)."

Stenger[1]) giebt diesen Satz merkwürdigerweise auch zu, obwohl er durch das Beispiel der Uranverbindungen widerlegt wird, solange nicht nachgewiesen ist, dass die festen Uranverbindungen und auch die Lösungen von manchen Uransalzen eine ganz besondere Ausnahmestellung einnehmen. Es scheint mir, dass man der Thatsache, dass es bei chemisch einheitlichen Körpern sowohl active wie auch inactive Absorption giebt, deren Maximum tiefer liegt als das Maximum der Fluorescenz, grosse Bedeutung beimessen muss. Es wäre daher von Interesse, wenn die Erscheinung an zahlreichen Beispielen verfolgt und die bestehenden Widersprüche aufgeklärt würden.

Nichols und Merritt[2]) stellen statt des Lommel'schen Satzes die Regel auf: „Fluorescirende Substanzen mit Absorptionsbanden von kürzerer Wellenlänge als diejenige, mit der die Fluorescenz verbunden ist, sind der Erregung durch das absorbirte Licht jeder Bande fähig, welches auch die Wellenlänge sein mag." Und weiter:

„Fluorescirende Substanzen können Absorptionsbänder von grösserer Wellenlänge als dasjenige, mit dem die Fluorescenz verbunden ist, besitzen (wie der grüne Flussspath und das Chlorophyll). Das in solchen Banden absorbirte Licht erregt jedoch keine Fluorescenz."

Was die erste Regel betrifft, so stützt sie sich bei Nichols und Merritt auf ein nicht sehr zahlreiches Material. Es sind im Wesentlichen nur Beobachtungen an Chlorophyll und Uranglas, die in Frage kommen. Ausserdem ist nicht klar, was der Ausdruck „diejenige, mit der die Fluorescenz verbunden ist", bedeuten soll, die ja mit allen Banden, unterhalb einer bestimmten, Fluorescenz verbunden sein soll. Aus dem Zusammenhang scheint mir hervorzugehen, dass jedesmal die nächste Absorptionsbande unterhalb des Fluorescenzmaximums gemeint ist. Dann aber sind beide Regeln nichts anderes als die Stokessche Regel in der eingeschränkten Form, wie sie schon in älterer Zeit, besonders von Lommel, benutzt worden ist.

Untersucht man endlich Körper mit Fluorescenzspectren, die mehrere Banden aufweisen, so kann es vorkommen, dass zwar alle Absorptionsbanden activ sind, zu jeder Bande aber ein bestimmtes Stück des Fluorescenzspectrums gehört, so dass die Absorptionsbanden hinsichtlich gewisser Emissionsbanden activ, hinsichtlich anderer inactiv sind. Beispiele sind Lakmustinctur und andere Extracte. Doch ist nicht unwahrscheinlich, dass es sich dabei um Gemische von mehreren Körpern handelt.

1) F. Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. 28. p. 201—230 (1886).

2) E. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. Physic. Rev. 19. p. 18—36 (1904).

718. Zu 7) Als wichtigstes Gesetz für den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des erregenden und des erregten Lichtes hatte Stokes die Regel aufgestellt, dass die Wellenlänge des erregten Lichtes immer grösser als die des erregenden sei. Im historischen Theile ist ausführlich berichtet worden, wie zuerst Pierre Regeln aufstellte, die mit derjenigen von Stokes nicht in Einklang zu bringen sind, wie Lommel ihre Ungültigkeit als Gesetz behauptete und wie nach langem Streite schliesslich von Allen zugegeben wurde, dass die Regel zahlreiche Ausnahmen habe. Nachdem dies festgestellt war, fiel der fragliche Satz als Gesetz. Allein die zahlreichen Untersuchungen über die verschiedensten Substanzen hatten doch genugsam gezeigt, dass ein richtiger Kern in dem Stokesschen Satze stecke. Es fragt sich, wie dieser zu formuliren ist. Hierzu sind im Laufe der Zeit verschiedene Ansätze gemacht worden.

Lommel[1]) sucht dies zu erreichen, indem er, zugleich geleitet von theoretischen Erwägungen, die fluorescirenden Körper in 3 Classen theilt. In die erste gehören die Körper, welche der Stokesschen Regel nicht folgen. Es sind Substanzen mit starken Absorptionsstreifen, Oberflächenfarbe, starker anomaler Dispersion und gesättigter Färbung.

In die zweite Classe gehören Körper mit schwachen und diffusen Absorptionsstreifen und einseitiger Absorption des violetten Endes, mit gelblicher oder sonst wenig ausgesprochener Färbung. Sie folgen der Stokesschen Regel streng. Bei diesen Körpern soll häufig zwischen dem die Fluorescenz anregenden Absorptionsbezirk und dem erregten Fluorescenzstreifen ein grösserer spectraler Zwischenraum sein.

In die dritte Classe endlich gehören die Körper mit mehreren Fluorescenzstreifen, die der Stokesschen Regel nur theilweise, d. h. mit einem ihrer Fluorescenzstreifen folgen. Sie sind in vielen Fällen Gemische.

Hierzu kommt als allgemeine Regel, dass auch bei der Stokesschen Regel nicht streng folgenden Körpern das Maximum der Fluorescenz stets höher liegt als das ihm entsprechende Maximum der Absorption.

Die Fluorescenz der in die erste Classe gehörigen Körper nennt Lommel „Fluorescenz erster Art". Sie ist dadurch characterisirt, das jeder erregungsfähige Strahl das ganze Fluorescenzspectrum hervorruft.

Beispiele sind u. a. Chlorophyll, Naphtalinroth, Eosin, Fluorescein, Uranglas.

Die Fluorescenz der in die zweite Classe gehörigen Körper wird „Fluorescenz zweiter Art" genannt; bei ihr ruft jeder erregungsfähige Strahl nur

1) E. Lommel, Ueber Fluorescenz, Pogg. Ann. **143**. p. 26—51 (1871). — Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **159**. p. 514—536 (1876). — Ueber Fluorescenz, Wiedem. Ann. **3**. p. 113—126 (1878). — Theorie der Absorption und Fluorescenz. Wiedem. Ann. **3** p. 251—283 (1878). — Ueber zwei neue fluorescirende Substanzen. Wiedem. Ann. **6**. p. 115—119 (1878). — Ueber das Stokes sche Gesetz. Wiedem. Ann. **8**. p. 244—253 (1878). — Beobachtungen über Fluorescenz. Wiedem. Ann. **24**. p. 288—292 (1858).

Fluorescenzlicht hervor, das gleiche oder grössere Wellenlänge besitzt, als das erregende Licht. Beispiele sind hier:

Thiomelansäure, Sandarak, Kienrussauszüge, Phosphorsäureäther des Thymols, Sulfoanthracensäure, Diphenylamin, Malzzucker, Curcumatinctur, Quassiatinctur, Stechapfelsamenauszug, Guajak, Urannitrat, farbloses Glas, Anthracen in alcoholischer Lösung, Chininsulfat, Petroleum, Fraxin, Aesculin, Sulfochloranthracensäure, Bichloranthracen, Flussspath.

Die Fluorescenz der Körper der dritten Classe nennt Lommel zusammengesetzte Fluorescenz. Beispiele sind: Chamäleingrün, Chamäleinblau, Orseille, Chamäleinroth, Lakmus, Fluoranilin, Brasilein.

Um Missverständnisse zu vermeiden, sei darauf hingewiesen, dass die Bezeichnung: Zusammengesetzte Fluorescenz von der früher von Pierre und Hagenbach benutzten verschieden ist. Es gehören nämlich auch Körper mit mehreren Fluorescenzmaxima in die zweite Classe, z. B. Urannitrat. Lommel wendet den Namen nur für solche Fluorescenz an, die zwei Theile besitzt, die sich hinsichtlich der Stokesschen Regel verschieden verhalten.

719. Zur Aufstellung seiner Regeln waren, wie bereits bemerkt, für Lommel zugleich theoretische Gründe maassgebend. Doch ist die Eintheilung in drei Classen zunächst nur auf die Versuche gestützt. Es fragt sich, in wiefern diese eine solche Eintheilung rechtfertigen. In älterer Zeit sind hauptsächlich Körper aus Lommels erster Classe untersucht worden mit dem Zwecke, die Ungültigkeit oder Gültigkeit der Stokesschen Regel nachzuweisen. Mit den Körpern der zweiten und dritten Classe hat man sich jedoch bei der Uebereinstimmung der Resultate Lommels, Hagenbachs und Stengers weniger beschäftigt. In neuester Zeit haben dann Nichols und Merritt [1]), die wie bereits erwähnt, ie Existenz von Körpern aus ommels dritter Classe verneinen, einige Substanzen aus Lommels zweiter lasse, insbesondere wässrige Lösung von Chininsulfat, Aesculinlösung und Flussspath untersucht und bei allen dreien Abweichungen von der Stokesschen egel gefunden.

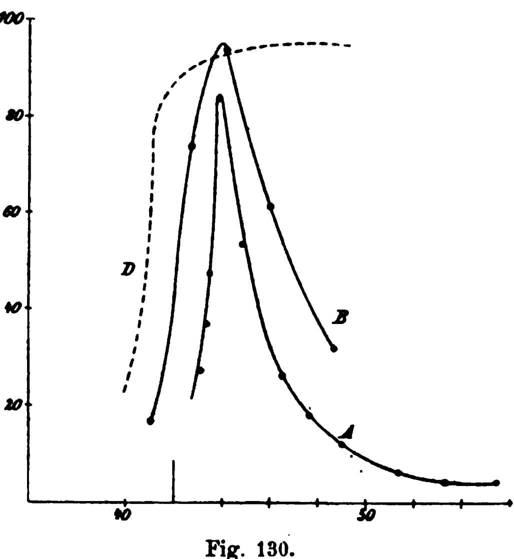


Fig. 130.

Das Chininsulfat folgt von allen von Nichols und Merritt untersuchten Körpern am nächsten der Stokesschen Regel. Die Figur 130

1) E. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence, Physic. Rev. 19. p. 18—36 (1904).

giebt zunächst die Transmissionscurve einer wässrigen Chininlösung nach den photometrischen Messungen von Nichols und Merritt (*D*), ferner zwei Intensitätscurven für das Fluorescenzlicht, von denen die mit *B* bezeichnete der Anregung durch weisses Tageslicht, die mit *A* bezeichnete Anregung mit der Quecksilberlinie 3650 entspricht. Das Fluorescenzspectrum zeigt ein scharf ausgeprägtes Maximum bei 4370. Aus der gleichen Gestalt der beiden Emissionscurven, die der Festsetzung für Lommels zweite Classe widerspricht, schliessen Nichols und Merritt schon die Ungültigkeit der Stokesschen Regel für Chininsulfat. Sie erregen indess noch die Fluorescenz mit doppelt spectral zerlegtem Bogenlicht und finden, dass man bei Anregung mit λ 4200 (in der Figur durch einen Strich gekennzeichnet) die letzten Spuren von Fluorescenz verschwinden sieht. Die Wellenlänge dieser Fluorescenz wurde nicht bestimmt. Aus der Thatsache jedoch, dass man, (wie auch in der Figur 130 angedeutet) bei starker Erregung mit Tageslicht die Fluorescenz noch bis 4100 abwärts verfolgen kann, wird im Verein mit der Gestalt der Curven die Ungültigkeit der Stokesschen Regel geschlossen. Doch muss betont werden, dass eine Verletzung der Regel nicht unmittelbar erwiesen wird.

Aehnlich steht es mit Aesculin. Das Fluorescenzmaximum liegt bei etwa 4600. Die äusserste Wellenlänge, mit der noch eine Anregung möglich ist, ist 4500. Auch hier wird nicht direct nachgewiesen, dass das erregte Licht Wellenlängen enthält, die kürzer sind, als 4500, es wird vielmehr aus dem allgemeinen Character des Fluorescenzspectrums des Aesculins und seiner Intensitätscurven geschlossen, dass sich Aesculin nicht anders verhalte, wie die übrigen untersuchten Körper auch. Schliesslich ist das Resultat mit grünem und weissem Flussspath ganz gleicher Art.

Ich kann nach alledem nicht finden, dass ein directer Nachweis für die Unrichtigkeit der Lommelschen Classifizirung erbracht ist, wenn auch eine Reihe indirecter Gründe dafür sprechen. Man vergleiche weiter unten. Um einen Begriff von der zum mindesten quantitativen Verschiedenheit des Verhaltens der Körper erster Classe und zweiter Classe zu geben, mögen einige Intensitätscurven nach Nichols und Merritt[1]) folgen. Die Wellenlängen sind als Abscissen, die Intensitäten der erregten Fluorescenzbande in willkürlichen Einheiten als Ordinaten eingetragen, die gestrichelten und mit *D* bezeichneten Curven bedeuten die Durchlässigkeit der benutzten Lösungen. Endlich sind auf der Abscissenachse die zur Erregung verwendeten Ausschnitte des Spectrums (Nernstbrenner) bezeichnet. Die zugehörige Intensitätscurve trägt den gleichen Buchstaben. Ein mit *l* bezeichneter Strich an der Ordinatenachse soll bedeuten, dass hier die Grenze der erregungsfähigen Strahlen liege.

---

1) E. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. Physic. Rev. **18** p. 403—418, **19**. p. 18—36 (1904).

Fig. 131 giebt die Resultate für Fluorescein, Fig. 132 für Eosin, Fig. 133 für Naphtalinroth (Magdalaroth), Fig. 134 für Rhodamin, Fig. 135 für Resorcinblau. Bei allen diesen Körpern sind die Abweichungen von der Stokesschen

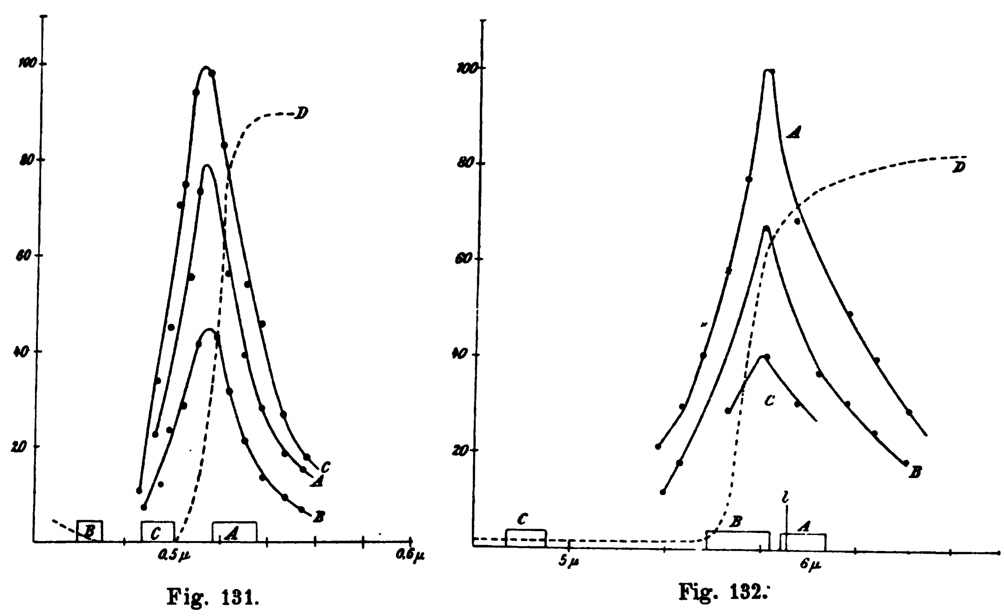


Fig. 131.

Fig. 132.

Regel ausserordentlich stark, bei einzelnen, wie Rhodamin und Eosin, liegt die Grenzwellenlänge der Erregbarkeit sogar oberhalb des Maximums des Fluorescenzstreifens. Es erscheint danach unbegreiflich, dass die Feststellung der Abweichungen von der Stokesschen Regel beim Naphtalinroth (Fig. 133) überhaupt Zweifeln begegnen konnte. Bei genauerer Betrachtung der Curven findet man übrigens auch sonst verschiedene Eigenthümlichkeiten. Nach den Figuren scheint nämlich die Lage des erregenden Bezirkes zum Absorptionsstreif in ganz regelloser Weise die Intensität des Fluorescenzlichtes zu bedingen. Bei Eosin (Fig. 132) giebt z. B. der höchstgelegene Bezirk A, der dazu

Fig. 133.

noch um das ganze oberhalb l gelegene Stück zu verkleinern ist, die grösste Intensität, C, das mitten im Absorptionsbezirk liegt, die kleinste.[1]) In den Bemerkungen zu 8) soll auf diesen Punkt weiter eingegangen werden.

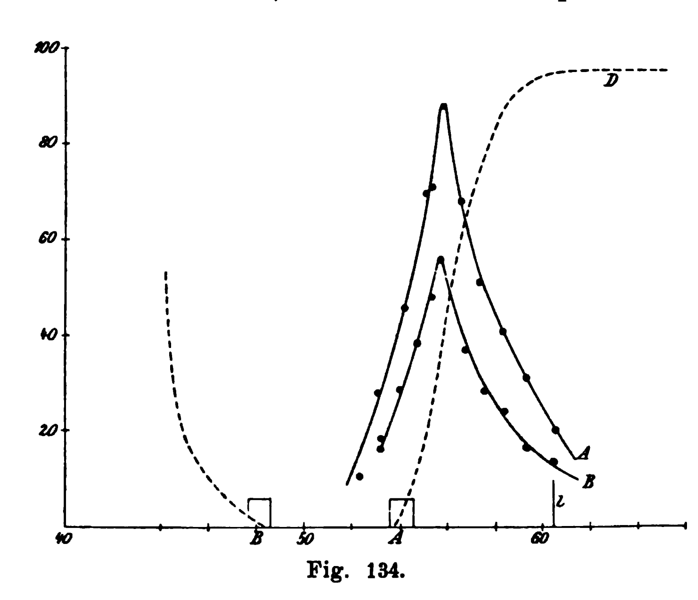


Fig. 134.

Nimmt man alle Beobachtungen von Lommel, Hagenbach, Lubarsch, Wesendonck, Stenger und von Nichols und Merritt zusammen, so ergiebt sich, dass es eine Reihe von Körpern giebt, die man in Lommels erste Classe einordnen kann. Ob der Aufstellung der beiden anderen Classen Bedeutung zukommt, scheint recht zweifelhaft. Nichols und Merritt haben allerdings nicht direct nachgewiesen, dass für die Körper dieser Classen die Stokessche Regel ungültig ist, allein es spricht, wie sie bereits selbst es hervorheben, der allgemeine Character der Spectra dafür, dass kein fundamentaler, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht. Es ist dies auch plausibel, denn bei dem allmählichen Verlauf der Absorptions- und Emissionscurven an ihren Rändern ist es nicht wahrscheinlich, dass dieselben an der Stelle der erregenden Wellenlänge die Intensität Null liefern; sie verlaufen vielmehr, wie ins-

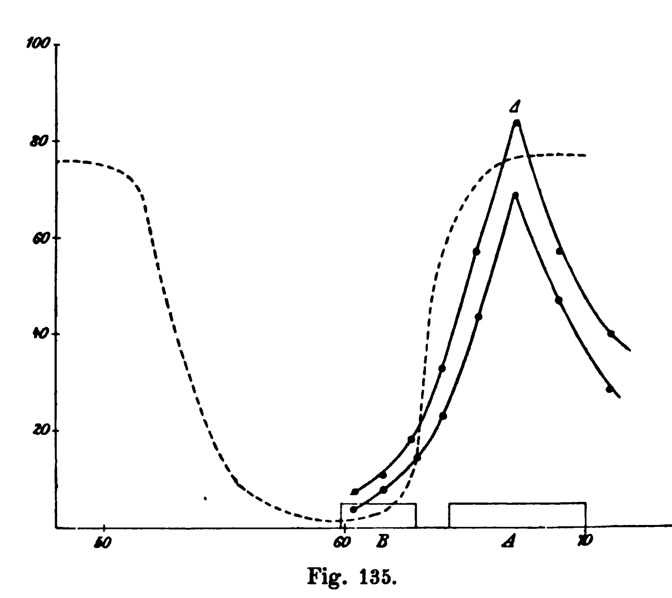


Fig. 135.

1) Man würde natürlich an einen Druckfehler denken, wenn sich nicht in vielen Curven Aehnliches fände.

besondere auch die Curven Wicks[1]) zeigen, asymptotisch zur Abscissenachse, so dass es keinen Sinn hat, nach der exacten unteren Grenze zu fragen. Sofern diese Behauptung zutrifft, reducirt sich die Stokessche Regel auf den letzten Satz Lommels, dass das Maximum der Fluorescenz stets höher liege, als das Maximum des zugehörigen obersten Fluorescenzstreifens. In dieser Form hat sich die Regel, soviel ich sehe, bisher in allen Fällen bestätigt, und sie darf daher als characteristische Eigenthümlichkeit der Fluorescenz von Lösungen gelten. Der Verlauf der Intensitätscurven, soweit er bisher genauer bekannt ist, zeigt weiter, dass bei sehr vielen Substanzen das Fluorescenzband dicht an dem oberen Rande des obersten, erregungsfähigen Absorptionsstreifens liegt und nach diesem hin schnell abfällt. In der eingeschränkten Stokesschen Regel ist implicite enthalten, dass es nicht möglich ist, ein Fluorescenzband von einem höher (nach Wellenlängen) gelegenen Absorptionsstreifen aus anzuregen. Die Frage, ob stets das „vollständige Fluorescenzspectrum" erregt wird, hängt eng mit der Frage nach der Intensitätsvertheilung im Fluorescenzspectrum zusammen und soll daher beim nächsten Puncte besprochen werden.

720. In etwas anderer Weise hat Lubarsch geglaubt, die Stokessche Regel fassen zu können[2]), so dass sie ausnahmslos gültig bleibt. Er leitet aus einer Reihe von Beobachtungen an verschiedenen Substanzen die Regel ab, dass die brechbarere Grenze des erregten Spectrums stets mit dem Maximum der Absorption zusammenfalle. Auch versucht er, aus der Lommelschen Theorie die Nothwendigkeit dieser Gesetzmässigkeit nachzuweisen. Eine andere Form seiner Regel ist die folgende:

„Das Fluorescenzspectrum einer Substanz kann nie Strahlen enthalten, die an Brechbarkeit oberhalb der Stelle liegen, wo in sehr verdünnter Lösung zuerst eine Spur von Absorption auftritt." Sorby[3]) zeigte jedoch schon gleich nach der ersten Publication Lubarschs, dass diese Regel zwar einigen heuristischen Werth besitze, aber viele Ausnahmen habe. Er untersucht Pilzfarbstoffe, z. B. aus der Haut von Russula nitida (?) oder Russula vesca (Fr), die unter Vorsichtsmaassregeln in Alcohol zerrieben werden, sowie andere Substanzen und findet zweifellose Fälle, in welchen die Fluorescenz bis unter das Maximum des Absorptionsstreifens heruntergeht. Diese Angaben scheinen jedoch sowohl von Lubarsch selbst wie von Stenger übersehen worden zu sein.

Dieser[4]) findet erneut, dass die Regel Lubarschs nicht richtig ist. Ausnahmen bilden z. B. Magdalaroth, Eosin und Fluorescein. Nur für wenige

1) F. G. Wick, A spectrophotometric study of the absorption power and the fluorescence of resorufin. Physic. Rev. **24**. p. 356—378 (1907).

2) O. Lubarsch, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874). — Wiedem. Ann. **6**. p. 248—267 (1879). — vergl. auch § 610 p. 890.

3) H. C. Sorby, On the connection between fluorescence and absorption. Trans. Roy. Micr. Soc. **13**. p. 661—164 (1875).

4) F. Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. **28**. p. 201—230 (1886) vergl. auch § 626 p. 902.

Beispiele fällt die untere Grenze des Fluorescenzspectrums mit dem Maximum der Absorption zusammen, z. B. nahezu bei wässrigen Lösungen von Eosin und Fluorescein. Im Allgemeinen fällt das Maximum noch in das Fluorescenzspectrum hinein. Stenger erklärt die Differenz zwischen seinen Beobachtungen und denjenigen Lubarschs dadurch, dass dieser die Methode des fluorescirenden Oculars benutzt und daher die Grenze des Fluorescenzspectrums stets zu weit nach dem rothen Ende des Spectrums gefunden habe. Der gleiche Schluss ist aus den Beobachtungen von Nichols und Merritt[1]) abzuleiten, wie besonders die Fig. 131 zeigt, die die Intensitätscurve für Fluorescein zugleich mit der Transmissionscurve giebt.

Nach dem Ausgeführten ergiebt sich also, dass, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, die unter 7) formulirte erweiterte Stokessche Regel gilt, ferner dass es wahrscheinlich ist, dass man von der ersten zur zweiten Classe Lommels continuirliche Uebergänge herstellen kann, endlich dass sich sonst jedoch keine quantitativen Beziehungen haben nachweisen lassen.

721. Zu 8). Dass das Maximum der Erregung mit dem Maximum des Absorptionsstreifens zusammenfällt, durch welchen die Erregung erfolgt, ist meistens als selbstverständlich angesehen, von Lommel jedoch ausdrücklich als Gesetz formulirt worden.[2]) Auch Stenger giebt dieser Regel seine Zustimmung.[3]) Wenn man annimmt, dass stets der gleiche Bruchtheil des absorbirten Lichtes, unabhängig von der Wellenlänge, in Fluorescenzlicht umgewandelt werde, und dass stets das ganze Fluorescenzspectrum erregt werde, so ist in der That diese Folgerung sehr plausibel. Es scheint jedoch, dass einzelne Beobachtungen von Nichols und Merritt, auf die bereits im vorigen Paragraphen hingewiesen ist (Eosin Fig. 132 etc.) dem widersprechen. Man vergleiche auch den folgenden Paragraphen.

Zu 9). Die Frage, ob die Form der Intensitätscurve des Fluorescenzspectrums von der Wellenlänge des erregenden Lichtes unabhängig ist, schliesst zunächst die Frage nach der Gültigkeit der Stokesschen Regel in ihrer ursprünglichen Fassung ein. Würde die Stokessche Regel gelten, so würde man bei allen Körpern, bei welchen das Fluorescenspectrum nicht ganz getrennt liegt vom Absorptionsspectrum, stets eine Aenderung der Intensitätsvertheilung, also meistens auch eine Aenderung der Farbe wahrnehmen müssen, wenn man zu immer längeren erregenden Wellen übergeht; Farbänderungen und Verschiebungen der Fluorescenzmaxima sind daher stets als Gründe für die Gültigkeit der Stokesschen Regel angeführt worden. Auf der anderen

1) E. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. Phys. Rev. **18.** p. 403—418, **19.** p. 18—36 (1904).

2) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **143.** p. 26—51 (1871). — Wiedem. Ann. **10.** 449—472, p. 631—654 (1880). Vergl. § 599 p. 879 ds. Bd.

3) F. Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. **28.** p. 201—230 (1886). Vergl. auch § 626, p. 902.

Seite haben zuerst Pierre[1]), später Lommel[2]) und neuerdings Nichols und Merritt[3]) die constante Zusammensetzung des Fluorescenzspectrums, d. h. die Unabhängigkeit der Lage des Maximums und der Intensitätsvertheilung von der Wellenlänge des erregenden Lichtes behauptet. Während Lommel dies jedoch nur für die Körper seiner ersten Classe angiebt, stellen Nichols und Merritt ihre Regel für alle fluorescirenden Körper auf. Ich übergehe die älteren Beobachtungen, die bereits in dem historischen Theile besprochen sind. Dass sich thatsächlich die Farbe des erregten Lichtes ändert, und dass man eine Verkürzung des Fluorescenzspectrums sowie ein Wandern des Fluorescenzmaximums in der Richtung von kürzeren nach längeren Wellen beobachtet, ist seit Stokes von Hagenbach von allen, die sich mit Fluorescenzerscheinungen befasst haben, immer wieder festgestellt worden. Es fragt sich nur, ob man den Effect, so wie Lommel es für die erste Classe fluorescirender Körper will, allein durch den Einfluss der in der Lösung stattfindenden Absorption erklären kann. Stenger[4]) ist nicht dieser Meinung. Er prüft eine Folgerung aus den theoretischen Annahmen Lommels, indem er an verschieden concentrirten Lösungen von Magdalaroth erregendes Licht von beiden Seiten des Absorptionsstreifens benutzt und zusieht, ob die Verschiebung des Fluorescenzmaximums in gleicher Weise erfolgt, wenn das erregende Licht grössere Wellenlänge hat als das Maximum, oder wenn seine Wellenlänge kleiner ist. Allein diese Methode der Prüfung ist nicht stichhaltig. Das einzige Verfahren, das zum Ziel führen kann, ist offenbar, die Intensitätsvertheilung photometrisch zu bestimmen und wegen der Absorption möglichst quantitativ zu corrigiren. Nichols und Merritt führen dies mit einer gewissen Annäherung aus.[5]) Die Methode ihrer Messung und das Verfahren, nach welchem sie für die Absorption corrigiren, sind in den § 682 u. 690 beschrieben. Einen Theil ihrer Resultate findet man in den Fig. 131—136 wiedergegeben. Die Autoren schliessen, wie bereits bemerkt, dass sowohl die Lage des Maximums wie auch die Intensitätsvertheilung im Fluorescenzspectrum ungeändert bleiben. Mir scheint jedoch, dass der Beweis nicht als zwingend angesehen werden kann. Denn bei der Schwierigkeit der Intensitätsmessung und ihrer Correctur wegen der Absorption, sowie bei der geringen Zahl benutzter Punkte lassen sich kleinere Unterschiede in der Lage des Maximums und der Intensitätsvertheilung nur schwer nachweisen. Ausserdem geben

---

1) V. Pierre, Beiträge zur genaueren Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Ber. Wien. Acad. math. nat. Kl. **53**. II. p. 704—727 (1866) vergl. § 598, p. 877.

2) E. Lommel, Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **143**. p. 26—51 (1871). Vergl. § 599 p. 879. — Pogg. Ann. **159**. p. 514—535 (1876) vergl. § 604, p. 884.

3) E. Nichols and Merritt, Studies in luminescence. Phys. Rev. **18**. p. 403—418 **19**. p. 18—36 (1904).

4) F. Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. **28**. p. 201—230 (1886). Vergl. auch § 626, p. 902.

5) E. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. Phys. Rev. **18**. p. 403—418, **19**. p. 18—36 (1904).

Nichols und Merritt selbst eine andere Beobachtung an, die mir nicht zu dem genannten Schlusse zu passen scheint. Wenn man nämlich mit weissem Lichte anregt, so müsste, falls für jede Wellenlänge das erregte Maximum an derselben Stelle liegt, das gleiche auch für das weisse Licht stattfinden. Man müsste also, unabhängig von der Lichtquelle, sowohl Intensitätscurven der gleichen Form erhalten, wie auch das Maximum stets an derselben Stelle finden. Fig. 137, die nach Nichols und Merritt die Intensitätsvertheilung im Fluorescenzspectrum einer Fluoresceinlösung giebt, wenn einmal eine Acetylenflamme (A), das andere Mal ein Nernstbrenner (B) zur Anregung verwendet wurde, führt jedoch zu dem Schlusse, dass die Intensitätsvertheilung mit der Intensitätscurve des erregenden Lichtes variirt. So scheint mir diese Frage (9) noch offen.

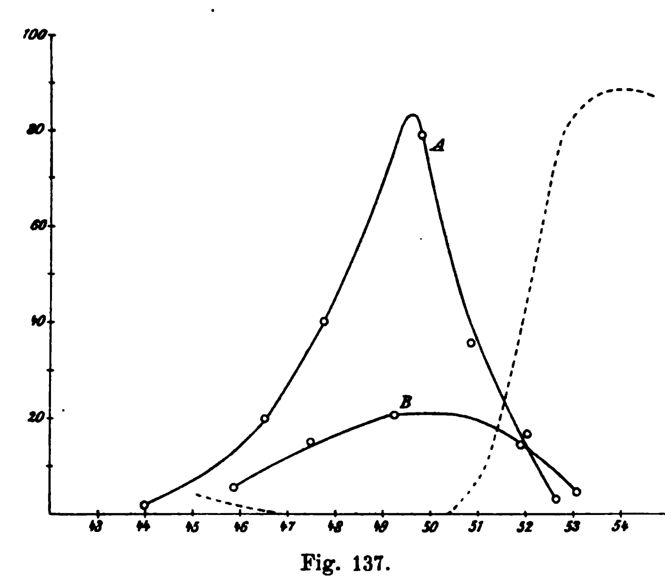


Fig. 137.

Endlich ist zu erwähnen, dass Habben[1]) mit gänzlich unzureichenden Methoden versucht hat, die Frage zu entscheiden, indem er die Unterschiede festzustellen sucht, die die Fluorescenz zahlreicher Lösungen aufweist, wenn man dieselben mit Hülfe des Lichtes von Geisslerröhren anregt, die mit verschiedenen Gasen gefüllt sind. Ein Resultat ergiebt sich nicht.

Zu 10) und 11). Diese beiden Punkte sind wiederholt berührt worden, ohne dass irgend eine erwähnenswerthe Beobachtung gemacht worden wäre. Man vergleiche auch § 517, p. 763 dieses Bandes.

o) Fluorescenz anisotroper Medien.

722. Bereits zu wiederholten Malen ist darauf hingewiesen worden, dass das Fluorescenzlicht der meisten Körper unpolarisirt ist, auch dann, wenn man polarisirtes Licht zur Erregung verwendet. Diese Thatsache ist schon von den ersten Beobachtern, besonders eingehend von Stokes[2]) festgestellt und später häufig erneut hervorgehoben worden. Insbesondere haben

1) Th. Habben, ‚Ueber Fluorescenzspectren hervorgebracht durch das Licht Geissler-scher Röhren. Diss. Marburg 1891, 44 pp. bei O. Ehrhardt.

2) Siehe § 586, p. 856 ds. Bd.

Sohncke[1]) und G. C. Schmidt[2]) in neuerer Zeit Versuche in dieser Richtung angestellt. Der letztgenannte zeigt dabei auch, dass die fluorescirenden Gase sich in dieser Hinsicht verhalten wie die Lösungen und die festen Körper. Er benutzte Natrium- und Kalium-Dampf, Naphtalin und Anthracen, an deren Fluorescenzlicht sich keine Spur von Polarisation nachweisen liess. Auf die Folgerungen, die Schmidt aus dieser Beobachtung über die Natur der Fluorescenzschwingungen zieht, soll später eingegangen werden. Bei der Untersuchung fester Körper nimmt man die Erscheinung am Deutlichsten wahr, wenn man ultraviolettes Licht zur Erregung verwendet, da sich bei Benutzung von weissem Lichte stets ein gewisser Bruchtheil von polarisirtem Lichte dem Fluorescenzlicht beimengt, der dadurch entsteht, dass die Körper in mehr oder minder hohem Grade als trübe Medien wirken. Eine zweite Fehlerquelle, die den Effect verdecken kann, liegt in der Brechung, die die Fluorescenzstrahlen bei ihrem Austritt aus dem fluorescirenden Medium erfahren, wenn man unter einem grösseren Emanationswinkel beobachtet. Es ist bereits in §679 der Versuche Millikans gedacht worden, der dies genauer untersucht hat, und der feststellt, dass alles Fluorescenzlicht beim Austritt aus Uranglas in Luft gebrochen wird.[3]) Auch G. C. Schmidt beschreibt Versuche hierüber.[4]) Um zu prüfen, ob auch das aus den äussersten Schichten kommende Licht gebrochen, also theilweise polarisirt werde, erregt er Glas, Flussspath und Uranglas durch Kathodenstrahlen, die bekanntlich nur wenig in die genannten Körper eindringen. Aus den Fresnelschen Formeln ergiebt sich weiter der Bruchtheil des Lichtes, das bei einem bestimmten Emanationswinkel polarisirt erscheinen muss. Die Schätzungen der thatsächlich beobachteten Helligkeiten stimmen mit der Rechnung überein.

723. Durchaus verschieden von diesen Erscheinungen ist jedoch das Verhalten einer Reihe von Krystallen. Stokes hat dies zuerst an einer Anzahl von Platincyaniden festgestellt, die polarisiertes Fluorescenzlicht aussendeten.[5]) Wie dann Grailich[6]) gefunden hat, sind zwei verschiedene Seiten der Erscheinung zu unterscheiden. Erregt man nämlich mit natürlichem Lichte, so zeigt der betreffende Krystall je nach der Richtung zu der optischen Achse, in der man beobachtet, einen Dichroismus von wechselnder Grösse. Dabei haben die beiden Componenten des Fluorescenzlichtes verschiedene Intensität; das Fluorescenzlicht erscheint theilweise oder vollständig polarisirt. In anderen Fällen sind die beiden Componenten auch verschieden gefärbt.

1) L. Sohncke, Polarisirte Fluorescenz. Ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper. Wiedem. Ann. **58**. p. 417—454 (1896).

2) G. C. Schmidt, Polarisirte Fluorescenz. Wiedem. Ann. **60**. p. 740—754 (1897).

3) R. A. Millikan, A study of the polarisation of light emitted by incandescent and liquid surfaces. Physic. Rev. **3**. p. 81—99, p. 177—192 (1895).

4) G. C. Schmidt, Polarisirte Fluorescenz. Wiedem. Ann. **60**. p. 740—754 (1897).

5) Siehe § 586, p. 863 ds. Bd.

6) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Preissschrift. 226 pp. 8°, Wien und Olmütz bei E. Holzer, 1858.

Benutzt man polarisirtes Licht zur Erregung, so beobachtet man wieder die gleichen Erscheinungen. Allein die Intensität des Fluorescenzlichtes hängt nun von der Richtung der Polariationsebene des erregenden Lichtes ab.

Man muss daraus mit Grailich, Sohncke und Schmidt die folgenden Schlüsse ziehen:

1) In zahlreichen Krystallen gehen die Fluorescenzschwingungen nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Intensität vor sich; eine Richtung (bei einachsigen Krystallen senkrecht oder parallel zur Achse) ist meist die bevorzugte.

2) Auch die Erregung ist von der Richtung im Krystall abhängig. In manchen Fällen wirkt die senkrecht zur bevorzugten Fluorescenzrichtung erregende Componente am Stärksten, in anderen die parallel schwingende.

Es ist noch unentschieden, ob dies als eine dichroitische Absorption angesehen werden muss oder nicht. Denn wenn auch die Beobachtungen an zahlreichen Krystallen ohne sichtbaren Pleochroismus angestellt worden sind, und wenn auch Grailich schon gezeigt hat, dass der sichtbare Dichroismus keine Beziehung zu der „Doppelfluorescenz" hat, so wäre es wohl möglich, dass die betreffenden Krystalle im ultravioletten Spectrum einen solchen Dichroismus zeigten. Wenn man bedenkt, dass ein grosser Theil der untersuchten Krystalle farblos oder nur schwach gelblich gefärbt waren, so ist eine solche Annahme sogar nicht unwahrscheinlich, da man die der Fluorescenz entprechende Absorption im Ultraviolett vermuthen muss. Doch ist dieser Punkt noch nicht aufgeklärt. Er scheint einer näheren Untersuchung werth.

Ich schliesse gleich die weiteren Regeln über polarisirte Fluorescenz an, welche allgemein gelten.

3) Nicht alle doppelbrechenden fluorescirenden Körper zeigen polarisirte Fluorescenz. — Nur doppelbrechende Körper zeigen polarisirte Fluorescenz.

Sohncke hatte geglaubt, dass die polarisirte Fluorescenz eine allgemeine Eigenschaft aller doppelbrechenden fluorescirenden Substanzen sei. G. C. Schmidt zeigt jedoch, dass es Ausnahmen, giebt z. B. Uransalze.

Weitere Ausnahmen sind Flüssigkeiten, die im electrischen Felde doppelbrechend werden, ferner feste Körper unter Druck[1]) und Anilinfarbstoffe, die mit organischen Lösungsmitteln zusammenkrystallisirt sind.

Bei den natürlichen fluorescirenden Krystallen zeigen sich Verschiedenheiten von einem Krystallindividuum zum anderen. Auch dies deutet darauf hin, dass die Fluorescenz in vielen Fällen von zufälligen Beimengungen herrührt, wie das ja auch mit der Phosphorescenz vielfach der Fall ist. Ueber die

---

1) Schmidt hatte ursprünglich, ebenso wie neuerdings A. Pochettino [Sulla catodo-luminescenca dei crystalli. Rend. Acc. Lincei (5) 13. p. 301—307 (1904). — N. Cim. (5) 8. p. 438—445 (1905)] für Kathodoluminescenz gefunden, dass künstlich doppelbrechend gemachte Gläser polarisirt fluoresciren, er hat jedoch diese Angaben später zurückgezogen. [G. C. Schmidt, Nachtrag zu meiner Arbeit über polarisirte Fluorescenz. Wiedem. Ann. 68. p. 779—782 (1899)].

Beziehungen zwischen Fluorescenz und Phosphorescenz der Krystalle, sowie der Thermoluminiscenz findet man bei Schmidt näheres. Das Phosphorescenzlicht sowie das Licht der Thermophosphorescenz sind danach polarisirt, wenn das Fluorescenzlicht polarisirt ist, vorausgesetzt, dass die Thermophosphorescenz die gleiche Farbe hat, wie das Fluorescenzlicht. Auf diesem Gebiete gehen offenbar die Erscheinungen der Phosphorescenz und der Fluorescenz in einander über. Man vergleiche auch § 570 p. 826 dieses Bandes.

724. Wir wenden uns nunmehr den Einzelheiten der von Grailich, Lommel, Sohncke und Schmidt gemachten Beobachtungen zu. Die theoretischen Ansichten über die Krystallfluorescenz sollen später besprochen werden.

Grailich[1]) untersucht fünf verschiedene Platindoppelsalze, welche „Doppelfluorescenz“ zeigen. Bei der Constanz der bei ihnen beobachteten Erscheinungen ist die Verursachung der letzteren durch eine Verunreinigung wohl ausgeschlossen. Die meisten unter den Platindoppelsalzen zeigen allerdings eine ziemlich ausgesprochene Färbung, zum Theil auch Pleochroismus. Dieser wird jedoch durch Controllversuche von der Doppelfluorescenz unterschieden. Die untersuchten Verbindungen sind: Bariumplatincyanür, Calciumplatincyanür (besonders stark), Kaliumnatriumplatincyanür, Kaliumstrontiumplatincyanür, Kaliumcalciumplatincyanür. Andere Verbindungen zeigen Spuren der Erscheinung. Zu ihnen gehört auch Magnesiumplatincyanür, für welches zuerst Lommel[2]) die polarisirte Fluorescenz genauer untersuchte. Man kann, wie auch Wood[3]) hervorhebt, an diesem Körper die Doppelfluorescenz besonders gut beobachten. Die Krystalle sind quadratische Säulen mit den Flächen einer quadratischen Pyramide und besitzen Dichroismus. Erregt man mit blauem oder violettem Lichte, so fluorescirt der Krystall hell gelbroth. Das durch ein Nikolsches Prisma betrachtete Licht einer Seitenfläche erscheint orangegelb, wenn der Hauptschnitt des Nikols zur Säulenachse senkrecht steht, scharlachroth, wenn er parallel ist. Erregt man mit polarisirtem Lichte, das senkrecht auf die Seitenfläche auftrifft, so ist die Fluorescenz gelb oder roth, je nachdem die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes zur Krystallachse senkrecht steht oder ihr parallel ist. Beobachtet man das so erregte Fluorescenzlicht durch einen Nikol, so findet man es in jedem Falle in dem gleichen Sinne polarisirt wie das erregende. Lässt man das erregende Licht auf die Basisfläche senkrecht auffallen, so ist das erregte Licht unpolarisirt. Es ändert seine Farbe, wenn das erregende Licht unter verschiedenen Winkeln auffällt und senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, nicht jedoch, wenn das letztere in der Einfallsebene polarisirt ist.

1) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen etc. Wien 1858, p. 63—65, p. 104—123. Vergl. § 593, p. 872 ds. Bd.

2) E. Lommel, Ueber die dichroitische Fluorescenz des Magnesiumplatincyanürs. Wiedem. Ann. 8. p. 634—640 (1879).

3) R. W. Wood, Physical optics, 546 pp. London, New York, Macmillan and Co 1905, p. 437—438.

Ein sehr reichhaltiges Material untersucht Sohncke.[1]) Ich stelle in der folgenden Tabelle seine Resultate zusammen, zugleich mit denjenigen von Schmidt[2]), der seine Untersuchungen unabhängig von Sohncke ausgeführt hat.

1) *Reguläres System.*

Der hierhergehörige Flussspath zeigt keine polarisirte Fluorescenz.

2) *Optische einachsige Krystalle.*

a. Rhomboedrisches System.

In Kalkspathen verschiedener Herkunft tritt rothe Fluorescenz auf. Die stärkste Componente des Fluorescenzlichtes ist parallel zur optischen Achse. Schwingungen parallel der optischen Achse wirken am Stärksten anregend. Von allen zur optischen Achse senkrechten Richtungen ist keine ausgezeichnet. Sonnenlicht erregt stärker als electrisches.

b) Hexagonales System.

Apatit. Die Fluorescenz ist bei vielen wasserklaren Stücken gelbgrün. Eine merkbare Amplitude besitzen nur die Schwingungen senkrecht zur Achse, sie sind in dieser Ebene gleich stark nach allen Richtungen. Die stärkste Erregung erfolgt durch Schwingungen senkrecht zur Achse.

Beryll. Aquamarine und Smaragde verhalten sich je nach dem Individuum verschieden. Alle zeigen dichroitisch polarisirte Fluorescenz. Die zur optischen Achse senkrechten Schwingungen sind gleich stark nach allen Richtungen in dieser Ebene und entweder blau oder rothviolett oder roth. Die der optischen Achse parallelen Schwingungen sind entweder rothviolett oder blau oder blauviolett, die ersteren sind etwas stärker.

c) Quadratisches System.

Vesuvian. Die untersuchten Stücke zeigten rothe Fluorescenz. Die Componente senkrecht zur Achse ist grösser als die der Achse parallele. Die Erregung senkrecht zur Achse wirkt am stärksten. Schwingungen parallel resp. senkrecht zur Achse rufen auch überwiegend Fluorescenzschwingungen parallel resp. senkrecht zur Achse hervor.

Hornblei (Phosgenit). Das Fluorescenzlicht ist gelbgrün. Die Schwingungen senkrecht zur Achse sind die stärksten, in dieser Ebene aber nach allen Richtungen gleich stark. Die Schwingungen senkrecht zur Achse werden am Stärksten durch Licht erregt, das der Achse parallel schwingt und umgekehrt.

3) *Optisch zweiachsige Krystalle.*

a) Rhomboedrisches System.

Topas. Die einzelnen Individuen verhalten sich sehr verschieden hinsichtlich der Stärke der Fluorescenz. Diese letztere hat gelbgrüne Farbe. Von welcher Richtung her der erregende Strahl auch in einen Topaskrystall

---

1) L. Sohncke, Polarisirte Fluorescenz, Ein Beitrag zur kinetischen Theorie der festen Körper. Wiedem. Ann. **58**. p. 407—454 (1896).

2) G. C. Schmidt, Polarisirte Fluorescenz. Wiedem. Ann. **60**. p. 740—754 (1899).

eintreten mag, die Fluorescenzschwingungen erfolgen immer in der optischen Achsenebene. Im Allgemeinen überwiegt die Componente *c*, oder sie ist sogar allein vorhanden. Nur wenn der erregende Strahl parallel *c* verläuft, ist in einzelnen Fällen die Componente *a* etwa von gleicher Grösse wie *c* (Mittellinie der optischen Achsen).

Aragonit[1]. Die Fluorescenz ist apfelgrün. Stets sind die Schwingungen der fluorescirenden Theilchen am Grössten, welche senkrecht zur Erregerschwingung stattfinden, ausgenommen, wenn diese letztere parallel *c* ist. In diesem Falle ist die parallel *c* erregte Schwingung nur wenig stärker als die beiden anderen. Am Schwierigsten werden erregt die Schwingungen parallel *c*; die dazu senkrechten sind am Leichtesten anzuregen; unter den beiden letztgenannten ist die zur optischen Achsenebene senkrechte Schwingung *a* die intensivste. Bei Anregung durch polarisirtes Licht ist die Erregung in der Richtung der Schwingungen des erregenden Lichtes nur schwach.

Weissbleierz (Cerussit). Die Fluorescenz ist gelbgrün. Die zur erregenden Schwingung parallele Schwingungscomponente der Fluorescenz ist nie die grösste, wahrscheinlich sogar stets die kleinste. Die stärkste Componente ist im Allgemeinen parallel der ersten Mittellinie *c*, ausser wenn die erregenden Schwingungen dieselbe Richtung haben.

b) Monoclines System.

Rohrzucker. Die Fluorescenz ist grünlich. Fast immer ist die Componente der Fluorescenz die grösste, welche der Erregerschwingung parallel ist; am Auffälligsten ist dies für die zur optischen Achsenebene senkrechten Erregerschwingungen, welche fast nur gleichgerichtete wecken. Nur wenn die Erregerschwingungen parallel der ersten Mittellinie sind (im stumpfen Winkel der Krystallachsen *a* und *c*), während der Strahl längs der zweiten verläuft, überwiegt die *b*-Componente der Fluorescenz über die beiden anderen sehr erheblich. Am Leichtesten kommen die zur Ebene der optischen Achsen senkrechten Fluorescenzschwingungen zu Stande.

c) Triclines System.

Cyanit. Die Fluorescenz hat rothe Farbe, die Schwingung parallel der ersten Mittellinie ist stets grösser als die Schwingung senkrecht zur optischen Achsenebene, diese wieder grösser als die Schwingung parallel der zweiten Mittellinie. Schwingungen parallel der zweiten Mittellinie erregen kaum merkliche Fluorescenz.

Eine weitere Reihe von Beobachtungen giebt Schincaglia[2]) Er bestätigt zunächst das Resultat der früheren Beobachter, dass einfach brechende und fluorescirende Körper keine Polarisation aufweisen. Von doppelbrechenden Krystallen fluorescirten verschiedene Varietäten von Kalkspath, Aragonit,

1) Bei Sohncke: Arragonit.

2) J. Schincaglia, Ricerche sperimentali sulla luce fluorescente nei solidi. N. Cim. (4) 0. p. 212—223 (1899). — Sulla fluorescenza nei cristalli birefrangenti e di un fenomeno osservato nello spato d'Islanda. N. Cim. (4) 11. p. 299 (1900).

Phosgenit, Barytin und Topas, während, im Gegensatz zu Sohncke, Apatit und Beryll nicht activ befunden wurden. Schincaglia schliesst aus seinem Material, dass doppelbrechende Körper meist, aber nicht immer, Spuren von Polarisation des Fluorescenzlichtes aufweisen. Beim Kalkspath ist das Licht nicht polarisirt, beim Arragonit nur theilweise und in bestimmten Richtungen, beim Phosgenit gleichfalls nur theilweise, ausgenommen in der Richtung der optischen Achse. Der Topas zeigt im Allgemeinen vollständig polarisirtes Licht, einzelne Varietäten, besonders die gelben, weisen jedoch nur theilweise polarisirtes Licht auf. Die verschiedenen Theile des Spectrums sind verschieden wirksam. Der Kalkspath wird am Stärksten durch den grünen Theil des Spectrums angeregt, Aquamarin durch die untere Grenze des Blau. In diesem Falle sollen die grünen Strahlen die Wirkung der blauen neutralisiren. Die theoretischen Vorstellungen, die Schincaglia giebt, decken sich im Wesentlichen mit den schon von Grailich ausgesprochenen. Indess schliesst er aus dem verschiedenen Verhalten der verschiedenen Varietäten und verschiedener Theile desselben Krystalls, dass das Fluorescenzlicht durch Beimengungen verursacht werde. Endlich sind Versuche bemerkenswerth, die Schincaglia über den Einfluss eines Magnetfeldes auf die Emission der untersuchten Krystalle anstellt. Es liess sich dabei weder eine Aenderung der Farbe des Fluorescenzlichtes noch eine Drehung der Polarisationsebene des polarisirten Fluorescenzlichtes nachweisen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei noch einer Bemerkung Grailichs[1]) gedacht, der einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenfarbe der Krystalle, besonders der Platindoppelsalze, und der Polarisationsrichtung des Fluorescenzlichtes vermuthete. Nach den bisherigen Beobachtungen über die Oberflächenfarben[2]) erscheint ein solcher Zusammenhang nicht sehr wahrscheinlich. Es fehlt jedoch zur Entscheidung der Frage an neueren Untersuchungen.

p) Zusammenhang mit der chemischen Constitution.

725. Schon Stokes[3]) hat die Vermuthung ausgesprochen, dass das Fluorescenzvermögen in einem engen Zusammenhange mit der chemischen Constitution stehe, und dass es möglicherweise zur Erkennung von einzelnen chemischen Verbindungen dienen könne. In der gleichen Weise, wie dies mit der Absorption der Fall ist, hat sich nun in der That die Fluorescenz als Kennzeichen bestimmter Bauart organischer Verbindungen nachweisen lassen. Ebenso aber, wie bei der Frage nach dem Zusammenhange zwischen Farbe und Constitution, muss constatirt werden, dass man von einer wirklich be-

1) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen etc. Wien 1858, p. 104—123.

2) Man vergl. B. Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben, Braunschweig 1895, und die dort angegebene Literatur, ferner, F. Pockels, Lehrbuch der Krystalloptik, Leipzig 1907, p. 440—442.

3) § 586.

friedigenden Einsicht in die ausserordentlich complicirten hier vorliegenden Verhältnisse noch sehr weit entfernt ist, und dass die Ansichten der Forscher die sich am Eingehendsten mit der Beziehung zwischen Fluorescenzfähigkeit und Constitution befasst haben, vielfach einander diametral entgegengesetzt sind. Da ferner die Fluorescenz der organischen Körper keine derartige practische Bedeutung hat wie ihr Farbcharacter, so ist ihr meist nur in zweiter Linie Aufmerksamkeit zugewendet worden. — Es wird sich nicht ganz vermeiden lassen, im Folgenden auch auf theoretische Vorstellungen einzugehen, die für bestimmte Fälle von Fluorescenz entwickelt, worden sind, und so einige Punkte des vierten Abschnittes vorwegzunehmen. Im Allgemeinen beschränken sich jedoch die bisher gefundenen und weiterhin zu besprechenden Gesetze auf Regeln von nicht unbestrittener Tragweite. Es wird daher gut sein, zunächst die Frage, um die es sich handelt, etwas genauer zu präcisiren, als es gewöhnlich zu geschehen pflegt.

In der bisherigen Litteratur werden fast ausnahmslos nur solche Körper als fluorescirend bezeichnet, die sichtbares Fluorescenzlicht aussenden, ebenso wie man nur solche Körper farbig nennt, die im Sichtbaren gelegene Absorptionsstreifen besitzen. Nun sind Körper bekannt, die ultraviolettes Fluorescenzlicht aussenden; ob es Körper giebt, welche ultrarothes Fluorescenzlicht besitzen, ist noch unentschieden. Es liegt daher auf der Hand, dass die Frage: Wann fluorescirt ein Körper? in einer unzulässigen Specialisirung gestellt wird. Nach Analogie der Beobachtungen an farbigen Substanzen ist zu erwarten, dass der Eintritt bestimmter Substitutionsgruppen in eine spezielle Classe von Körpern eine Verschiebung der Fluorescenzbande entweder nach dem kurzwelligen oder nach dem langwelligen Theile des Spectrums zur Folge hat. Man müsste die obige Frage also in die folgenden zerlegen:

1) Wann fluorescirt überhaupt ein Körper, sei es sichtbar, sei es unsichtbar?

2) Wie beeinflusst die Substitution verschiedener Gruppen den Fluorescenzstreifen?

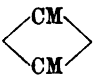
3) Wann liegt bei einer Classe fluorescirender Verbindungen die Fluorescenz im Sichtbaren?

4) Welchen Einfluss hat das Lösungsmittel?

Leider lässt sich keine Antwort auf diese Fragen geben, da das Material zur Beantwortung der ersten von ihnen nicht ausreicht. Erst ausgedehnte Untersuchungen über ultraviolette, vielleicht auch ultrarothe Fluorescenzspectra können hier Wandel schaffen. Das Wenige, was jedoch bisher über ultraviolette Fluorescenz bekannt ist, genügt bereits, um zu zeigen, dass eine Reihe von Regeln, die früher aufgestellt worden sind, nur eine eingeschränkte Geltung haben können. Einige Bemerkungen über die erste Frage dürften indess von Nutzen sein.

Da es, mit Ausnahme der festen Metalle, kaum einen Körper giebt, der nicht in mehr oder minder hohem Grade phosphorescirt, so kann man, wie es schon Lommel gethan hat, fragen, ob nicht auch die Fluorescenz eine allgemeine Eigenschaft der Körper sei. Auch auf diese Frage lässt sich zur Zeit aus den gleichen Gründen keine sichere Antwort geben. Es scheint jedoch, dass sie nicht zu bejahen ist. Die festen Metalle, sowie die Mehrzahl der anorganischen Verbindungen, speciell die anorganischen Metallsalze, fluoresciren anscheinend nicht. Allein schon hier giebt es viele Ausnahmen, z. B. die Salze zahlreicher seltener Erden [1]), Uransalze und Platindoppelsalze bei welchen von einer Beimengung nicht wohl die Rede sein kann. Auch ist es ungewiss, in welchem Umfange die Fluorescenz der im vorigen Abschnitt genannten Krystalle auf Rechnung unbekannter Beimengungen zu setzen ist. Ebensowenig lässt sich die Frage auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen beantworten. Man könnte hier zunächst fragen, ob nicht stets Absorption mit Fluorescenz verknüpft ist. Da es jedoch viele organische Körper giebt, die sehr starke Absorption des ganzen violetten Endes des Spectrums aufweisen, ohne im Sichtbaren zu fluoresciren, so scheint mir die allgemein ausgesprochene Ansicht, dass nur bestimmte Classen organischer Körper fluorescenzfähig seien, den Vorzug zu verdienen. Es fragt sich, welche Classen dies sind und weiter, welche Gründe es sein mögen, die die Fluorescenzfähigkeit dieser Classen bedingen. Während nun für die anorganischen Körper bisher jede Regel fehlt, sind für die organischen Verbindungen im Laufe der Zeit verschiedene Theorien aufgestellt worden. Dabei werden die drei oben formulirten Fragen jedoch meistens nicht getrennt, insbesondere wird vielfach von dem Einfluss des Lösungsmittels gänzlich abgesehen.

726. Der erste, der die Fluorescenz innerhalb einer grösseren Classe chemisch verwandter Körper untersucht hat, ist Liebermann [2]). Er prüft Lösungen von etwa 70 Abkömmlingen des Anthracens und Anthrachinons gelöst in Alcohol, Benzol, Aether und alcalischem Wasser. Beobachtet wurde mit dem Auge. Unter diesen Bedingungen, die von Liebermann selbst als künstlich und zu willkürlich spezialisirt bezeichnet werden, zeigt sich, dass nur die Derivate in der Anthracenreihe fluoresciren, in denen die die Benzolreste verbindende Gruppe:



vorkommt, wo M eine einwerthige Gruppe bezeichnet. Liebermann enthält sich eines Urtheils darüber, ob und welche Atomverkettungen oder geschlossenen Ketten Fluorescenz veranlassen. Er glaubt jedoch, dass

---

1) J. S. Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par divers substances. 3. mém. Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 261—294 (1880).

2) C. Liebermann, Ueber die Fluorescenz in der Anthracenreihe. Ber. chem. Ges. **13**. p. 913—916 (1880).

mehrfache innere Verkettung im Zusammenhang mit Fluorescenz steht. Aehnliche Bemerkungen findet man weiterhin häufig, z. B. bei Dewar[1])und Knecht.[2])

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Ursache der Farbe organischer Verbindungen haben sich ferner Armstrong und Hartley mit der Fluorescenzfähigkeit beschäftigt. Ersterer[3]) macht einen Unterschied zwischen Körpern, welche Absorptionsstreifen im sichtbaren Spectrum besitzen (farbige Körper im eigentlichen Sinne) und solchen, bei welchen solche Streifen fehlen. Da in vielen Fällen Fluorescenz auftritt, wenn im Ultraviolett ein Absorptionsstreifen nahe an der unteren Grenze des sichtbaren Spectrums liegt, und da ferner ein fluorescirender Körper nothwendig zugleich absorbiren muss, so bezeichnet Armstrong die Fluorescenz als „the beginning of colour". Aehnlich, wie Armstrong dies für die Entstehung der Farbe annimmt, soll daher auch die Fluorescenz auf starker intramolecularer Beweglichkeit, auf „isodynamischen" Umlagerungen im Molecül beruhen. Er nimmt daher weiterhin, ebenso wie für die farbigen Körper, für die fluorescirenden chinoide Structur an. Hartley[4]) lässt dies jedoch nicht gelten, indem er mit Recht gegen Armstrong einwendet dass dieser die Färbung zu einseitig als sichtbare auffasse, während zwischen Körpern mit sichtbaren und unsichtbaren Absorptionsstreifen kein prinzipieller Unterschied bestehe. Er untersucht bei dieser Gelegenheit eine grosse Anzahl fluorescirender Substanzen, Alcaloide, Salze, Farbstoffe und andere Körper und schliesst, dass man nicht allgemein behaupten könne, dass Fluorescenz eine schwache Manifestation von Färbung sei. Armstrong ist später auf die Frage zurückgekommen, nachdem Meyer und Hewitt bereits ihre Theorien veröffentlicht hatten. Seine späteren Arbeiten sollen daher weiter unten besprochen werden. Da, wie bereits bemerkt, Fluorescenz die Existenz von Absorptionsstreifen zur nothwendigen Voraussetzung hat, so ist im Hartley'schen Sinne jede fluorescirende Substanz zugleich eine farbige und muss daher den Bedingungen genügen, die für das Auftreten von Färbung gelten. Aus diesem Grunde besteht ein enger Zusammenhang zwischen den für das Auftreten von Farbe aufgestellten Theorien und den für die Fluorescenz aufgestellten Theorien. Für die ersteren muss jedoch auf Kap. III Bd. III verwiesen werden, und ich nenne daher weiterhin nur diejenigen Arbeiten, in welchen in erster Linie auf die Fluorescenz Rücksicht genommen ist.

---

1) J. Dewar, Studies in chinoline series. Proc. Roy. Soc. **36**. p. 164—169 (1880).

2) C. Knecht, Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution der organischen Verbindungen. Diss. Zürich 1882. — Ber. chem. Ges. **15**. p. 348—362, p. 1068—1072, p. 1377—1378 (1882).

3) H. E. Armstrong, The origin of colour and the constitution of colouring matters. Chem. News **57**. p. 106—108 (1888). - The origin of colour. Note on the appearance of colour in quinoline derivatives and of fluorescence in quinine salts. J. chem. soc. **61**. p. 789—790 (1892. — Proc. chem. Soc. **8**. p. 191 (1892). — Proc. chem. Soc. **9**. p. 54 (1893).

4) W. N. Hartley, Observations on the origin of colour and on fluorescence. J. chem. Soc. **63**. p. 243— 256 (1892). — Daselbst ältere Literatur.

727. Die erste derselben rührt von R. Meyer her[1]). Meyer untersucht eine Reihe von Gruppen chemisch verwandter Körper und sucht nun die Bedingungen zu ermitteln, unter denen Fluorescenz auftritt. Diese Gruppen sind: 1) die Gruppe des Fluoresceins, 2) des Xanthons, 3) des Anthracens, 4) des Xanthens, 5) des Phenazins, 6) des Phenazoxins, 7) des Thiodiphenylamins. In allen Fällen kommt Meyer zu dem Schlusse, dass die Fluorescenz durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in den Molecülen veranlasst wird, welche Meyer als Fluorophore bezeichnet. Derartige Gruppen sind besonders gewisse sechsgliedrige, meist heterocyclische Ringe, wie der Pyron-, der Azin-, der Oxazin-, Thiazin- und andere Ringe. Die Anwesenheit einer derartigen Gruppe allein genügt jedoch nicht. Es ist vielmehr erforderlich, dass noch gewisse Nebenbedingungen erfüllt sind, z. B. müssen die Ringe zwischen andere, dichtere Atomcomplexe, etwa Benzolkerne gelagert sein. Durch Substitution wird die Fluorescenz verändert. Treten schwerere Atome oder Atomgruppen an die Stelle von Wasserstoff in die Benzolkerne, so erfährt die Fluorescenz eine verschieden starke Schwächung, unter Umständen wird sie auch vollständig vernichtet. Der Grad der Schwächung hängt von der Natur und der Stellung des Substituenten ab. Besonders stark ist der Einfluss der Isomerie. Nur bei ganz bestimmter Stellung der substituirenden Gruppen kommt die Fluorescenz der Muttersubstanzen zur Geltung während sie durch Eintritt der Substituenten in andere Stellungen bedeutend geschwächt oder vollständig aufgehoben werden kann. Von Einfluss ist ferner das Lösungsmittel: ein und dieselbe Substanz fluorescirt in gewissen Lösungsmitteln, in anderen nicht. In manchen Fällen von Fluorescenz flüssiger Lösungen kann Ionisirung mitspielen, in andern ist sie bestimmt ausgeschlossen.

Von Einzelheiten aus der Untersuchung Meyers seien noch die folgenden angeführt:

1) Gruppe des Fluoresceins. Meyer nimmt für das Fluorescein die Structur

C_6H_4 CO
O
C
HO OH
O

---

1) R. Meyer, Ueber einige Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. Festschrift der Herz. techn. Hochschule zu Braunschweig 1897, p. 167—204. — Zs. physic. Chem. **24**. p. 268 - 508 (1897). — Naturwiss. Rundsch. **15**. p. 465 - 667 (1897). — Fluorescenz und chemische Constitution. Ber. chem. Ges. **31**. p. 510—514 (1898). — Ber. chem. Ges. **36**. p. 2967—2970 (1903). — Naturwiss. Rundschau **19**. p. 171—173 (1904).

an. Aus dem Vergleich mit dem gleichfalls fluorescirenden Fluoran:

$C_6H_4 . CO$
O
C
O

und dem nicht fluorescirenden Phenolphtalein:

$C_6H_4 . CO$
O
C
HO OH

schliesst Meyer, dass es der Pyronring:

C
C C
C C
O

sei, der in diesem Falle die Fluorescenz bedinge, ferner aber auch, dass die Anwesenheit des Pyronringes allein nicht genüge, weil Pyron selbst nicht fluorescirt. Da jedoch Diphenylpyron fluorescirt, so wird geschlossen, dass beiderseitige Verknüpfung mit Benzolringen die nothwendige Nebenbedingung für das Auftreten von Fluorescenz sei. Dies bestätigt sich beim Vergleich der Körperpaare:

o-Kresolphtalein: *p*-Kresolphtaleinanhydrid (*p*-Kresolfluoran) und
α-Naphtophtalein: *α*-Naphtofluoran resp. *β*-Naphtofluoran.

Der Einfluss von Substituenten wird an zahlreichen Beispielen geprüft. Eines derselben möge genügen:

Gelöst in concentr. Schwefelsäure.

Pht.	Pht.	Pht.
O	HO O OH	Cl O Cl
Fluoran fluor. stark.	Fluorescein fluor. stark.	Fluoresceinchlorid fluor. nicht merklich.

Pht. bedeutet den Phtalsäurerest. Man sieht, dass mit zunehmendem Gewicht der in die Benzolkerne eingeführten Atomgruppen die Fluorescenz abnimmt.

Die Verhältnisse liegen jedoch sehr complicirt, denn in anderen Lösungsmitteln, z. B. in Alcohol, gilt die Regel nicht. Auch ändert sich vielfach mit der Intensität des Fluorescenzlichtes seine Farbe.

Ersatz eines Sauerstoffatoms des Phtalsäurerestes durch aromatische Aminreste (Anilide, Hydrazide), Ersatz der Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des Fluoresceins durch Alcoholradicale, und Eintritt basischer Gruppen in das Fluoran (Rhodamingruppe) zerstören die Fluorescenz nicht.

Der Einfluss der Isomerie lässt sich an zahlreichen Beispielen verfolgen. Auch hier möge nur eines wiedergegeben werden:

Alcalische Lösung.

Pht. HO OH O
Fluorescein fluorescirt.

Pht. HO HO O
Hydrochinonphtalein fluorescirt nicht.

Für andere Beispiele, bei welchen freilich die Constitution vielfach streitig ist, muss auf die Abhandlung Meyers verwiesen werden.

Endlich lässt sich der Einfluss des Lösungsmittels in der Fluoresceingruppe verfolgen. Meyer schliesst, dass die Fluorescenz im Allgemeinen nicht durch die Ionisirung begünstigt wird. Denn durchweg ist die Fluorescenz in alcoholischer Lösung stärker als in wässriger.

2) Gruppe des Xanthons. Die Erscheinungen sind die gleichen, wie in der Gruppe des Fluoresceins. Es ist wieder der Pyronring, der die Fluorescenz bedingt, wie das folgende Beispiel zeigt:

Gelöst in concentrirter Schwefelsäure[1]).

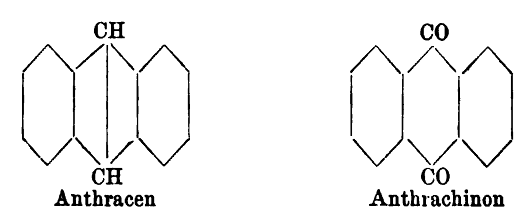
CO OH HO
o-Dioxybenzophenon fluoresc. nicht.

CO O
Xanthon fluorescirt.

In dieser Gruppe lässt sich der Einfluss der Substitution und der Isomerie besonders gut an den Hydroxylderivaten verfolgen. Von den drei Oxyxanthonen und den sieben Dioxyxanthonen zeigen nur das 3-Oxyxanthon und das 3,6-Dioxyxanthon in alcalischer Lösung Fluorescenz, wobei der letzte Körper viel stärker fluorescirt. Interessant ist ferner das Verhalten des Tetramethyl-3,6-Diamidoxanthons, das in Alcohol, Aceton, Chloroform und concentrirter Schwefelsäure (nicht ionisirt) violett, in verdünnten Mineralsäuren (ionisirt) grün fluorescirt.

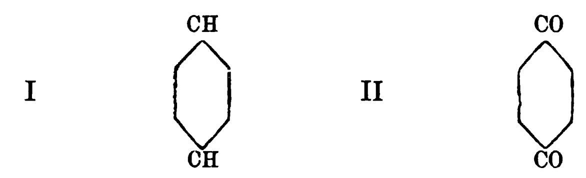
1) Meyer zeigt, dass es sich hierbei um eine physikalische Lösung, keine chemische Einwirkung handelt.

3) Gruppe des Anthracens. In dieser schon von Liebermann untersuchten Gruppe wird aus der Fluorescenz der Anthracenreihe



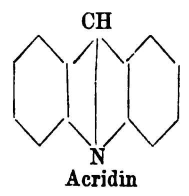
Anthracen Anthrachinon

im Gegensatz zur Anthrachinonreihe geschlossen, dass der zwischen zwei Benzolringe gelagerte Ring I



Fluorescenz bedinge, während der Diketonring II keine Fluorescenz erzeuge.

4) Gruppe des Acridins.



Acridin

Als Fluorophor wird hier die Gruppe

CH

CH

angesprochen. Der Einfluss der Isomerie zeigt sich besonders gut an den Körpern:

$C_6H_4 . NH_2$ | C — NH_2 — N — Chrysanilin

C_6H_4 | C — H_2N — NH_2 — N — Benzoflavin

Von den beiden Isomeren Chrysanilin und Benzoflavin fluorescirt in alcoholischer Lösung das letztere stark, das erstere schwach; vielleicht hängt dies mit der Stellung der einen Amidogruppe zusammen, die beim Chrysanilin nur in indirecter Beziehung zum fluorophoren Ringe steht.

5) Gruppe des Xanthens. Das Xanthen:

CH_2

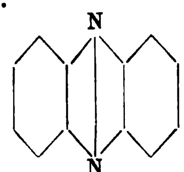
O

ist die Muttersubstanz einer ganzen Reihe von fluorescirenden Verbindungen, deren Fluorophor die Gruppe



ist.

6) Gruppe des Phenazins:



Phenazin

Von diesem stammen die Eurhodine, Safranine, Mauveine und Induline ab, welche sämmtlich den Fluorophor (Azinring)



enthalten. Zu den Safraninen gehört z. B. das Naphthalinroth (Magdalaroth).

7) Gruppe des Phenoxazins:

NH

O

In dieser Gruppe ist der Oxazinring der Fluorophor. Es gehört u. a. das Resorufin hierhin.

8) Gruppe des Thiodiphenylamins:

NH

S

Zu dieser Gruppe gehören die Thiazinfarbstoffe, insbesondere das schwach fluorescirende Thionin und das sehr schwach fluorescirende Methylenblau, ferner die stark fluorescirenden Körper Thionolin und Thionol.

728. Ich habe über die Arbeit Meyers besonders eingehend berichtet einmal, weil sie die erste umfassendere und klare Bearbeitung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Constitution und der Fluorescenzfähigkeit organischer Verbindungen darstellt, dann aber auch, weil sich die eigenartigen Schwierigkeiten des Problems an ihr besonders deutlich zeigen. Während nämlich auf den ersten Blick der Vergleich der verschiedenen oben genannten Verbindungen sehr überzeugend für die Schlüsse Meyers zu sprechen scheint, verlieren diese bei näherer Betrachtung sehr an Beweiskraft. Zunächst hebt Meyer selbst bereits hervor, dass er nur ein ausgewähltes Material zur Prüfung herangezogen habe, und dass sich die zahlreichen fluorescirenden Oxy- und Amido-Napthalinsulfosäuren, eine Reihe von Chinolinderivaten und viele andere Körper den Regeln nicht unterordnen lassen.[1]) Sodann lässt sich, wie namentlich die weiteren Arbeiten über das gleiche Thema zeigen, in vielen Fällen durch eine andere Auffassung der Constitution der betr. Körper eine ganz verschiedene Deutung der Vergleiche gewinnen. Vor allem aber kommt durch die Beschränkung auf den sichtbaren Theil des Spectrums eine Einseitigkeit in die Schlüsse, die sie vielfach hinfällig macht, wie vor allem die neueste Arbeit Meyers selbst zeigt. In derselben untersucht er gemeinsam mit J. Stark[2]) die ultravioletten Fluorescenzspectra einer Reihe von Verbindungen, u. a. auch vieler bereits früher untersuchter. Dabei zeigt sich, dass Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon, Benzophenon, Xanthon, Phtalsäure, Phenolphtalein, Hydrochinonphtalein und Fluoran in Alcohol entweder im Violett oder im Ultraviolett gelegene Fluorescenzspectra besitzen. Daraus folgt nun, dass eine Reihe von früher als nicht fluorescirend angesehenen Verbindungen, u. a. das Benzophenon, Phenolphtalein, Hydrochinonphtalein, dennoch fluorescirend sind, und dass die damals als Fluorophore bezeichneten Gruppen nicht Träger der Fluorescenz sein können. Meyer schliesst vielmehr nun, dass gerade das Umgekehrte stattfinde: Der Benzolkern selbst sei der Träger der Fluorescenz, und die früher als Fluorophore bezeichneten Gruppen sollen nur die damals den Benzolkernen zugewiesene Rolle spielen, das heisst, sie sollen die Fluorescenzbanden in das sichtbare Spectrum rücken. Sollte sich diese Folgerung bestätigen, — was freilich noch an zahlreicheren Körpern nachzuweisen wäre — so würde die Fluorescenz in bemerkenswerthe Parallele zu den Absorptionserscheinungen treten, bei welchen ebenfalls vielfach angenommen wird, dass der Benzolkern der eigentliche Träger des die Farbe bedingenden Absorptionsbandes sei, und dass die anderen Gruppen lediglich dieses Band resp. diese Banden modificiren und in den sichtbaren

1) R. Meyer, Fluorescenz und chemische Constitution. Ber. chem. Ges. **31**. p. 510—514 (1898). — Meyer wendet sich zugleich gegen Einwände, welche Br. Pawlowski, Ueber fluorescirende Körper. Ber. chem. Ges. **31**. p. 310—311 (1898), erhoben hatte.

2) J. Stark und R. Meyer, Beobachtungen über die Fluorescenz von Benzolderivaten Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).

Bereich des Spectrums rücken. Es würde danach zunächst nur eine „fluorophore Gruppe“ nachgewiesen sein, nämlich der Benzolkern selbst. Weitere Bemerkungen über die Theorie Meyers findet man bei Kunze-Krause[1]), und Henrich und Opfermann[2]).

729. Eine durchaus verschiedene Auffassung vertritt Hewitt. Auch er bekämpft wie Hartley die Ansicht Armstrongs, dass die Fluorescenz der Beginn der Färbung und wie diese an chinoide Structur geknüpft sei. Aus der Thatsache, dass die Wellenlänge des absorbirten Lichtes bei fluorescirenden Körpern von der emittirten verschieden ist, schliesst er, dass der fluorescirende Körper in zwei verschiedenen Zuständen existiren müsse. So wird er naturgemäss dazu geführt, die Erscheinung der Tautomerie zur Erklärung heranzuziehen. Bei tautomeren Körpern, so führt er aus, sei es denkbar, dass in dem einen Zustand z. B. blaues Licht absorbirt werde, dessen Energie gleich darauf nach dem Uebergang in den Zustand II als grünes Licht abgegeben werde.

Ein weiterer der Tautomerie verwandter Fall soll eintreten, wenn sich in einer Lösung ein Gemisch associirter und einfacher Molecüle befindet. Der Uebergang der beiden mit verschiedenen Schwingungsgeschwindigkeiten begabten Arten von Molecülen in einander soll dabei dem Uebergang der tautomeren Körper entsprechen. Möglicherweise werde sogar der Uebergang in die dissociirte Form durch die Aufnahme absorbirter Energie eingeleitet. Bei den organischen Körpern treffe dies freilich nicht zu, wohl aber könne diese Annahme vielleicht die schwache Fluorescenz mancher Flüssigkeiten erklären, die die Hydroxylgruppe enthalten.

Nach dieser Theorie der Fluorescenz müsste sich zunächst für alle fluorescirenden Körper Tautomerie nachweisen lassen, und zweitens sollte man erwarten, dass wenigstens die Mehrzahl der Körper mit Tautomerie fluoresciren. Hewitt[3]) unternimmt es, durch Vergleich von Körpern aus den Gruppen des Fluoresceins, des Diphenylenmethanoxyds, des Acridins, des Paradiazins, des Oxyazins und Thiazins, sowie endlich des Anthracens und des Anthrachinons diesen Nachweis zu führen.

Es soll hier nicht erörtert werden, in wieweit in den einzelnen Fällen die Annahme einer Tautomerie berechtigt erscheint. Hewitt selbst findet eine Reihe Ausnahmen, bei denen entweder die erwartete Fluorescenz fehlt oder bei denen sich keine Tautomerie nachweisen lässt. Er erklärt diese Ausnahmen auf verschiedene Weise. Entweder liegt die Schwingung des einen Zustandes

---

1) H. Kunze-Krause, Untersuchungen in der Zimmtsäurereihe. Ber. chem. Ges. 31. 1. p. 1189—1192 (1898).

2. F. Henrich und G. Opfermann, Beiträge zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen Fluorescenz und chemischen Constitution bei Derivaten des Benzoxazols. Ber. chem. Ges. 37. 3. p. 3101—3110 (1904).

3) J. Th. Hewitt, Beziehungen zwischen der Constitution und der Fluorescenz. Zs. physic. Chem. 34. p. 1—19 (1900). — Fluorescence as related to the constitution of organic substances. Rep. Brit. Ass. Southport 1903 p. 628—630.

in einem nicht sichtbaren Theil des Spectrums, oder der betr. Körper kommt in freiem Zustande fast ausschliesslich in der einen Form vor, oder endlich, die Reactionsgeschwindigkeiten zwischen den beiden tautomeren Formen sind so klein, dass nur relativ selten der Fall eintritt, dass Energie im Zustande I aufgenommen und im Zustande II abgegeben wird. Dies letztere ist die Regel, während solche Körper, die eine gewisse Symmetrie zeigen, so dass sie aus einem stabilen in einen labilen Zustand durch zwei entgegengesetzte, aber gleiche Verschiebungen gelangen können (symmetrische Tautomerie) in besonders ausgeprägter Weise fluoresciren. Dem entsprechend nimmt Hewitt auch an, dass in einem tautomeren und fluorescirenden Körper jedes einzelne Molecül fortgesetzt Oscillationen zwischen den beiden in Frage kommenden Configurationen ausführe.

Weitere Ausnahmen sollen durch das Auftreten einer secundären Tautomerie erklärt werden, durch welche die Tautomerie, welche die Fluorescenz verursacht, verdeckt wird. Dies soll z. B. bei dem Tetranitrofluorescein stattfinden, das in alcalischen Lösungen nicht fluorescirt, und zwar nach dem folgenden Schema:

NO_2, O, NO_2, HO, OH, O_2N, NO_2, C, C_6H_4, CO, O — NaHO → — O, NO_2, O, NO_2, O, $NaNO_2$, C, NO_2Na, C_6H_4, CO, O

Viele Fälle, in denen Körper, welche nicht als tautomere Substanzen reagiren, Fluorescenz zeigen, sollen sich nach Hewitt durch ungenügende Reinigung, also Anwesenheit fremder Substanzen erklären lassen.

Endlich giebt es aber, wie Hewitt selbst bereits hervorhebt, fluorescirende Körper, wie die Oxazinderivate, bei welchen die Möglichkeit der Tautomerie anscheinend ganz ausgeschlossen ist, und ebenso solche ohne symmetrische Structur, wie die Rosinduline.

Die Theorie Hewitts ist verschieden beurtheilt worden. Es lässt sich nicht läugnen, dass manche Einzelheiten, wie z. B. der Einfluss der Isomerie, besonders gut durch sie erklärt werden (Beispiel: die drei isomeren Dioxydimethylfluorane). Auch passt die Annahme des Wechsels zwischen zwei verschiedenen Zuständen besonders gut zu dem Bilde, das man sich auf Grund der physikalischen Eigenschaften der Fluorescenzvorgänge von diesen machen muss (man vergl. den folgenden Abschnitt). So ist denn die Theorie Hewitts vielfach aufgenommen oder bei der Ausbildung anderer Theorien benutzt worden. Auf der anderen Seite giebt es zahlreiche Ausnahmen von der Theorie, die sich ihr nur mit Hülfe künstlicher Annahmen unterordnen lassen. Insbesondere ist hier die Fluorescenz des Benzols selbst und einer Reihe von seinen Derivaten zu nennen, von welchen bereits die Rede war. Weiterhin ist die Existenz und die Natur der Tautomerie, sowohl im Allgemeinen, wie

auch in den speciellen zur Stütze der Theorie angeführten Fällen eine keineswegs entschiedene Streitfrage. Aus diesem Grunde verwerfen manche, wie z. B. Meyer[1]) und Kauffmann[2]), die Hypothese Hewitts gänzlich.

Im Anschluss an Hewitt hat Armstrong[1]) seine Ansichten über Fluorescenz modificirt, indem er an Stelle der chinoiden Structur die Tautomerie setzt, neben der er aber noch die Wirkung einer Ionisirung annimmt, veranlasst durch den Vergleich mit dem Leuchten der seltenen Erden und anderen Phosphorescenzerscheinungen.

730. Eine eigenartige Theorie stellt Kauffmann auf, der sich seit einer Reihe von Jahren wohl am Eingehendsten mit der Fluorescenz organischer Körper beschäftigt hat.[2]) Er geht aus von den Leuchterscheinungen, die organische Dämpfe unter dem Einfluss von Teslaentladungen zeigen, und die vielfach auch durch Radiumstrahlen ausgelöst werden können. Ein Vergleich der auf diese Weise leuchtenden Körper lehrt, dass dieselben Ringe enthalten, die durch ihr besonderes chemisches Verhalten characterisirt sind, und für die Kauffmann den Namen Luminophor einführt. Ein derartiges Luminophor allein bringt jedoch noch keine Fluorescenz hervor. Damit dies geschieht, muss es mit einer zweiten Atomgruppe verbunden sein, für die Kauffmann den Namen Fluorogen verwendet. Man sieht, dass diese Fluorogene nahe verwandt sind mit den „dichteren Atomcomplexen" der Theorie Meyers in ihrer ersten Form ebenso wie die Luminophore verwandt sind den dort benutzten „Fluorophoren". Kauffmann geht jedoch weiter, indem

---

1) J. Stark und R. Meyer, Beobachtungen über Fluorescenz von Benzolderivaten. Physic. Zs. **8**. p. 254 (1907).

2) H. Kauffmann, Ueber Fluorescenz. Ber. chem. Ges. **37**. p. 2941—2646 (1904).

3) H. E. Armstrong, The conditions of chemical change and of electric conduction in gases, and on the phenomena of luminosity. Proc. Roy. Soc. **70**. p. 99—109 (1901). — H. E. Armstrong and M. Lowry, The phenomena of luminosity and their possible correlation with radioactivity. Proc. Roy. Soc. **72**. p. 258—264 (1904). — Chem. News. **84**. p. 89—92 (1903). — Man sehe auch Kap. V. § 565, p. 823.

2) H. Kauffmann, Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. Ber. chem. Ges. **33**. p. 1725—1742 (1900). — **34**. p. 682—697 (1901). — **35**. p. 3668—3673 (1902). Ber. chem. Ges. **36** p. 561—570 (1903). — H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ueber Fluorescenz. Ber. chem. Ges. **37**. p. 2613—2617 (1904). — Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. Ber. chem. Ges. **38**. p. 789—793 (1905). — H. Kauffmann, Radiumstrahlen und Benzolderivate. Ber. chem. Ges. **37**. p. 2946—2948 (1904). — Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. Naturw. Rundsch. **19**. p. 569—570 (1904). — Fluorescenz und chemische Constitution. Verh. d. physic. Ges. **7**. p. 14—21 (1905). — Ueber den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. Verh. Naturf.-Ges. Breslau **76**. (2) s. p. 60 (1905). — Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. 102 pp. 8° Stuttgart 1906 bei F. Enke. — Ueber fluorogene Gruppen. Ein Beitrag zur Theorie der Partialvalenzen. Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906). — H. Kauffmann und A. Beisswenger, Lösungsmittel und Fluorescenz. Zs. phys. Chem. **50**. p. 350—354 (1904). Ber. chem. Ges. **37**. p. 2941—2946 (1904). — Zu Kehrmanns Deutung des Fluorescenzwechsels. Ber. chem. Ges. **38**. p. 793—794 (1905). — H. Kauffmann und A. Grombach, Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. Ber. chem. Ges. **38**. p. 794—801 (1905). — Die Erforschung der Fluorescenz. Chem. Ztng. **29**. p. 1027 (1905). — H. Kauffmann und

er seine Theorie detaillirt ausführt. Um die Uebersicht über die Fülle der Einzelheiten zu erleichtern und in Kürze die Hauptsachen wiedergeben zu können, will ich verschiedene Puncte unterscheiden.

1. Uebersicht und Classificirung der fluorescirenden Körper. Man findet in dem Buche Kauffmanns eine classificirte Uebersicht fluorescirender Körper. Kauffmann geht davon aus, dass die Fluorescenz vorzugsweise bei Stoffen der aromatischen Reihe oder nahen Verwandten derselben auftrete. Aliphatische Verbindungen fluoresciren nur selten und wenig. So spielen denn die Ringe und ihr Verknüpfung eine besonders wichtige Rolle. Nach ihnen wird eingetheilt und zwar sowohl nach der Natur des Ringes wie, bei mehreren verketteten Ringen (Anellirung), nach der Art der Anordnung derselben (lineare, angulare Verkettung). Von den zahlreichen Einzelheiten führe ich einige an: Bei den Kohlenwasserstoffen begünstigt directe Verknüpfung der Ringe die Fluorescenz. *m*-Stellung ist fluorescenzhemmend, *p*-Stellung fluorescenzfördernd. Anellirung steigert das Fluorescenzvermögen. Die Farbe der Fluorescenz liegt umsomehr nach dem Violett, je mehr angulare Anellirungen zugegen sind. Einschiebung ungesättigter Gruppen mit Doppelbindungen steigert die Fluorescenz besonders. Bei stickstoffhaltigen Ringen tritt Fluorescenz erst bei gleichzeitiger Verkettung mit zwei anderen Ringen, meist Benzolringen auf. Salzbildung verschiebt bei den Pyridinbasen die Fluorescenzfarbe nach dem violetten Ende des Spectrums. Angulare Anellirung verkürzt, lineare verlängert die Wellenlänge des Fluorescenzlichtes. Bei den Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Ringen tritt die Fluorescenz häufig erst dann ein, wenn der betreffende Körper in concentrirter Schwefelsäure gelöst wird. Bei Verbindungen mit carbonylartigen Ringen ist der Pyronring besonders wirksam; lineare Anellirung setzt die Intensität der Fluorescenz herab, indem sie gleichzeitig ihre Farbe nach dem Violett verschiebt.

In wieweit in den einzelnen Fällen das benutzte Material zur Ableitung der Schlüsse ausreicht, ferner welche Ausnahmen es in jedem Falle giebt und endlich, ob nicht dieselbe Beobachtung auch anders gedeutet werden kann, muss hier als eine dem rein chemischen Gebiete angehörige Frage unentschieden bleiben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass Kauffmann sich ausdrücklich auf starke, d. h. ohne weiteres mit blossem Auge wahrnehmbare Fluorescenzerscheinungen beschränkt und zwar die Möglichkeit ultravioletter Fluorescenz zugiebt, diese jedoch nicht in Rechnung zieht.

W. Frank, Der Vertheilungssatz der Auxochrome. Ber. chem. Ges. **39**. p. 2722—2726 (1906). H. Kauffmann, Die magnetooptische Messung des Zustandes von Benzolderivaten. Zs. physic. Chem. **55**. p. 547—562 (1906).— H. Kauffmann, Vorlesungsversuche zur Auxochromtheorie. Die Sulfogruppe als Fluorogen. Ber. chem. Ges. **40**. p. 838—843 (1907). — Ueber Beziehungen zwischen Körperfarbe und Constitution von Säuren, Salzen und Estern. Ber. chem. Ges. **40**. p. 843—846 (1907). — Teilbarkeit der Valenz. Ber. chem. Ges. **40**. p. 2341—2352 (1907). — H. Kauffmann, Die Fluorescenz- und Auxochromtheorie, Ber. chem. Ges. **40**. p. 2338—2340 (1907). — Die Auxochrome, 112 pp. 8° Stuttgart 1907, bei F. Enke.

Mir scheint darin, wie schon früher bemerkt, eine physikalisch nicht gerechtfertigte Einschränkung zu liegen, bei deren Aufhebung, wie das Beispiel der Kohlenwasserstoffe zeigt, auch die Gruppirung des Thatsachenmaterials eine wesentliche Verschiebung erfahren würde.

2. Luminophore. Wie bereits bemerkt, definirt Kauffmann die luminophoren Gruppen zunächst durch ihr Verhalten gegenüber einem Teslafelde. Sie sind Gruppen, die durch electrische Schwingungen oder Radiumstrahlen, jedoch noch nicht durch Licht zur Luminescenz erregt werden können. Die Luminescenz kommt in allen möglichen Abstufungen vor, besonders stark bei cyclischen Verkettungen, aber auch bei carbonylhaltigen Stoffen. Die stärksten Luminophore finden sich in farblosen Stoffen. Wo Farbe auftritt, ist das Luminophor nur schwach.[1]) In den meisten Fällen ist der Sechserring der Benzolderivate der Träger der Luminescenz. Benzol selbst dagegen ist noch kein Luminophor, sondern bedarf der Substitution bestimmter Gruppen, um ein solches zu werden. Diese Gruppen sind Auxochrome. Typen von Luminophoren sind: Anilin, Hydrochinon, Naphtalin. Die Ringe stark gefärbter Benzolderivate sind nur schwache Luminophore. Zur Erklärung der Beziehungen zwischen dem luminophoren Character und der Constitution des Benzolringes benutzt Kauffmann den Begriff des „Zustandes“ des Ringes d. h. der in demselben von Verbindung zu Verbindung wechselnden Energievertheilung und Kräftevertheilung. Den die luminophoren Eigenschaften des Ringes bedingenden Zustand nennt Kauffmann den *D*-Zustand.[2]) Er ist characterisirt 1) durch ein Maximum der Reactionsfähigkeit, 2) durch ein Maximum „der Neigung, durch Oxydation *p*-chinoid zu werden“, 3) durch ein Maximum der anomalen magneto-optischen Eigenschaften, 4) durch ein Maximum des Luminescenzvermögens. Die unter 3) genannte Eigenschaft wird mit Hülfe der angenähert gültigen Regel bestimmt, dass man bei aliphatischen Verbindungen die magnetische Molecularrotation additiv berechnen kann. Unter absoluter Anomalie versteht Kauffmann die Differenz zwischen der berechneten und der beobachteten Rotation, unter relativer Anomalie die Differenz zwischen der absoluten Anomalie des betr. Körpers und derjenigen des Benzols, oder in anderen Fällen derjenigen des Naphtalins.[3]) Diese relativen Anomalien schwanken zwischen $+10$ und -2. Nur Körper mit Anomalien grösser als $+1$ sollen unter dem Einfluss von Teslaströmen leuchten und daher Luminophore enthalten. Kauffmann sucht nun weiter zu zeigen, dass dem *D*-Zustande nur die Dewarsche Formel für den Benzolring entsprechen könne, die mit der aus der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen folgenden identisch ist und zugleich im Sinne dieser Theorie gedeutet wird. In vielen Fällen wird ein Luminophor erst durch den Eintritt auxochromer

1) Man vergleiche weiter unten die Theorie von Woker.

2) Hergenommen von „Dewar-Zustand“, nach der Dewarschen Benzolformel.

3) Für Einzelheiten vergl. man H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **34**. p. 682—696 (1901).

Gruppen erzeugt. Aus dem Vergleich von etwa 100 Substanzen ergeben sich verschiedene Regeln hierfür, von welchen die folgenden genannt sein mögen: Amino- und Oxygruppen führen einen Ring um so mehr dem *D*-Zustande zu, je stärker ihr auxochromer Character ist. Sind mehrere Auxochrome zugegen, so unterstützen sie sich in ihrer Wirkung, wenn sie in Parastellung stehen, in Meta- und Orthostellung wirken sie einander entgegen. Den Grund hierfür, wie für die Luminescenz der Luminophore sieht Kauffmann in den parallelen Doppelbindungen. Ihr Auftreten soll zugleich erklären, warum so häufig symmetrische Anellierung von zwei Benzolringen an einen Sechserring Luminescenz hervorruft.

Andererseits hebt Kauffmann selbst bereits hervor, dass das Auftreten paralleler Doppelbindungen keineswegs immer Luminescenz bedingt. Es müssen vielmehr noch Nebenbedingungen erfüllt sein, die es noch zu ermitteln gilt. Als eine Regel hierfür bezeichnet Kauffmann die Beobachtung, dass die parallelen Doppelbindungen um so weniger die Luminescenz begünstigen, je mehr sie an dem Zustandekommen der Eigenfarbe der Verbindung betheiligt sind.

Auch bei diesem Punkte lasse ich die rein chemischen Fragen beiseite welche an die von Kauffmann für die Constitution der Körper zu Grunde gelegten Theorien und an die einzelnen Beispiele anknüpfen, die von Kauffmann herangezogen werden. Mir scheint jedoch, dass man vom physikalischen Standpunkt nach drei Richtuugen hin gewisse Bedenken erheben kann. Das erste dieser Bedenken besteht meines Erachtens darin, dass die Natur und der Grad der Luminescenz unter dem Einfluss von Teslaentladung kein scharf definirtes Criterium zur Auswahl „luminophorer“ Gruppen darstellt. Es scheint sehr wohl denkbar, dass zahlreiche, dem Auge nicht sichtbar luminescirende Körper ultraviolette Emission besitzen oder bei stärkerer Anregung oder wenig veränderter Form der Anregung dennoch leuchtend werden. Ein Beispiel hierfür bietet wieder das Benzol selbst. Allein auch wenn man die Wahl gerade dieser speciellen Art der Luminescenzerregung im Gegensatz zu der Erregung durch Licht als Criterium für den Bau der Stoffe zugiebt, so bleibt es immerhin noch übrig zu entscheiden, ob und wann parallele Doppelbindungen die Luminescenz verursachen.

3. Fluorogene. Nach Kauffmann vermag ein Luminophor allein noch keine Fluorescenz hervorzubringen. Damit diese eintritt, ist die Mitwirkung weiterer Molecülgruppen, der „Fluorogene“, nothwendig. Fluorogene sind stets Chromophore, allein die Umkehrung dieses Satzes gilt nicht. Beispiele von Fluorogenen sind:

Die Carboxylgruppe. Sie ist mit ihren Abarten besonders stark wirsam, speciell mit Luminophoren der Stammtypen Anilin, Hydrochinon und Naphtalin.

Die Cyangruppe (schwach).

Der Rest der Akrylsäure: $CH = CH - COOH$; er ist stark wirksam, besonders bei den Cumarinen und Chinolonen.

Die Aethylenbindung $> C = C <$, die mit einem bis zu vier Ringen verkettet sein kann; sie ist das wichtigste und häufigste Fluorogen.

Conjugirte Aethylenbindungen; sie wirken stärker als eine einzelne.

Der Benzolring; er kann sowohl als Luminophor, wie als Fluorogen wirken, unter Umständen als beides zugleich.

Die Carbonylgruppe; sie ist nur ein schwaches Fluorogen.

Parachinoide Ringe. Der Ring des Chinomethans wirkt hier als starkes Fluorogen. In diese Gruppe gehört u. a. das Fluorescein.

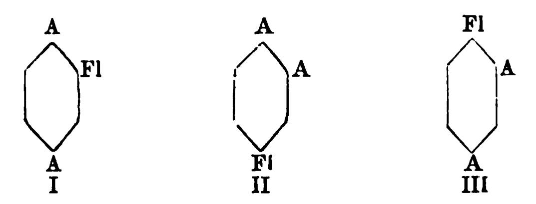
Die Azomethingruppe wirkt nur in ringförmiger Verkettung als starkes Fluorogen.

Die Nitrogruppe. [1]

Conjugirte Azomethingruppen.

Orthochinoide Gruppen: sie kommen in vielen ringreichen Verbindungen vor und erregen starke Fluorescenz.

Damit diese und andere Gruppen fluorogen wirken, ist weiter nothwendig, dass sie sich in ganz bestimmten Stellungen zu den vorhandenen auxochromen Gruppen befinden. Ist der Benzolring das Luminophor, und sind zwei Auxochrome und ein Fluorogen zugegen, so tritt nur dann Fluorescenz auf, wenn die Vertheilung eine unsymmetrische ist. Bezeichnet *A* das Auxochrom, *Fl* des Fluorogen, so fluoresciren danach nur Substanzen mit einer der drei folgenden Formeln:



Bei der Formel III ist das Fluorogen meistens mit dem benachbarten Auxochrom ringförmig verkettet.

Sind 3 Auxochrome und ein Fluorogen vereinigt, so tritt die Fluorescenz nicht auf, wenn das Fluorogen und zwei Auxochrome benachbart stehen. Sie findet also statt in folgenden beiden Fällen



1) Ber. chem. Ges. **40**. p. 2345 (1907).

Kauffmann nennt diese Regeln „den Vertheilungssatz der Auxochrome."

Einige weitere Bemerkungen über Fluorogene sind die folgenden: Fluorogene können auch cyclischer Natur sein; sie können mit den Auxochromen und den Luminophoren weitere Ringbildungen eingehen.

Starke Fluorogene sind zugleich auch starke Chromophore. Dasjenige Fluorogen, das sich in der intensiver und vertiefter farbigen Verbindung vorfindet, ist das wirksamere. Salzbildung vermindert die Wirkung eines Fluorogens.

Auch die Vertheilungsregeln für Fluorogene und Auxochrome setzt Kauffmann in Beziehung zu der Thieleschen Theorie. Eine gemeinsam mit Beisswenger und Grombach unternommene Untersuchung von etwa 40 Derivaten des Hydrochinondimethyläthers führt ihn nämlich zu dem Schlusse, dass die Wirkung eines Fluorogens um so grösser ist, je mehr Partialvalenz es zu seiner Bindung an ein Luminophor beansprucht. Zwei Beispiele mögen dies erläutern. In denselben ist die schwächere oder stärkere Beanspruchung von Partialvalenz durch gewöhnliche oder durch fettgedruckte Bogen gekennzeichnet.

OCH_3 — C — CH_3, $=O$, OCH_3 OCH_3 — C — C_6H_5, $=O$, OCH_3

In dem ersten Körper, dem Dimethoxyacetophenon, steht dem Benzolringe des Hydrochinons die gesammte überschüssige Partialvalenz des Carbonyls zur Verfügung; die Fluorescenz ist dem entsprechend stärker, als bei dem zweiten Körper, dem Dimethoxybenzophenon, in welchem ausser dem Ringe des Hydrochinons noch der des Phenyls an der Verwendung der Partialvalenz betheiligt ist.

Das Gleiche findet für die Aethylenbindung als Fluorogen bei den beiden Isomeren Dimethoxy-1^1-methylstilben und Dimethoxy-1^1-phenylpropen statt, deren Structurformeln nach Kauffmann lauten:

OCH_3 — $C{=}CH$ — C_6H_5, CH_3, OCH_3 OCH_3 — $C{=}CH-CH_3$, C_6H_5, OCH

Kauffmann verwendet die genannte Regel sogar als Hülfsmittel zu Constitutionsbestimmungen und zeigt, dass die auf diesem Wege erhaltenen Resultate mit den sonstigen Beobachtungen übereinstimmen.

4. Einfluss der Substitution. Auch hierfür giebt Kauffmann eine Reihe von Regeln und Beobachtungen, deren Hauptpunkte ich zusammenstelle. Es handelt sich dabei um den Einfluss der Acetylirung, der Einführung von Halogenen und Nitrogruppen und der Sulfurirung.

Acetylirung. In den meisten Fällen wird die Fluorescenz geschwächt oder zerstört (Beispiele: Naphtylamine, Hydrochinondicarbonsäureester), in anderen rückt sie nach dem blauen Ende des Spectrums (Beispiele: die Acetylderivate der Anthramine, des Rosindulinchlorids, des Dinaphtoresorufins); wieder in anderen wird eine nicht fluorescirende Substanz in eine fluorescirende verwandelt (Beispiel: partielle Acetylirung von Phoroglucinphtalein).

In den beiden ersten Fällen soll die Wirkung der Acetylirung darauf beruhen, dass Auxochrome einer fluorescirenden Verbindung geschwächt oder ausser Thätigkeit gesetzt werden. Im dritten sollen von mehreren Auxochromen diejenigen ausgeschaltet werden, die sich in einer, der Fluorescenz ungünstigen Stellung befinden.

Halogene. Wie schon R. Meyer für die Halogenderivate des Fluoresceins gefunden hat, ist die Wirkung der Halogene stets eine schwächende. Der Grad der Wirkung hängt von der Stellung der Halogene ab. Er ist um so kleiner, je mehr das Halogen in eine Seitenkette oder Gruppe rückt. Meist verschiebt sich die Farbe der Fluorescenz beim Eintritt von Halogenen nach dem rothen Ende des Spectrums.

Nitrogruppe. Nitrokörper fluoresciren nur selten. Eintritt der Nitrogruppe schwächt oder vernichtet nur dann die Fluorescenz nicht, wenn er in eine weniger wichtige Seitengruppe des Molecüls erfolgt.

Sulfogruppe. Ihr Eintritt wirkt sehr unregelmässig; bald verstärkt, bald schwächt er die Fluorescenz; dabei wird die Farbe des Fluorescenzlichtes bald nach der Seite grösserer, bald nach der Seite kürzerer Wellenlängen verschoben. Unter Umständen wirkt die Sulfogruppe sogar als Fluorogen.[1]) Eine Regel lässt sich nicht geben.

5. Einfluss des Lösungsmittels. Ueber den Einfluss des Lösungsmittels ist bereits früher berichtet worden[2]); man findet in den Schriften Kauffmanns und seiner Mitarbeiter zahlreiche Angaben über die Wirkungsweise der verschiedenen Mittel auf die Fluorescenz einerseits und auf die Constitution der Körper andererseits. Durchgreifende Regeln ergeben sich nicht.

1) Vergl. p. 1013.

2) Hierzu auch H. Kauffmann, Vorlesungsversuche zur Auxochromtheorie. Die Sulfogruppe als Fluorogen. Ber. chem. Ges. **40**. p. 838—843 (1907).

731. Kauffmann[1]) hatdann noch weiter versucht, die von ihm aufgestellten Regeln zur Bestimmung der Gonstitution fluorescirender Körper zu verwenden. Er geht so weit, die Untersuchung der Fluorescenz als einen neuen und sicheren Weg zu Constitutionsbestimmungen zu bezeichnen. Dem widerspricht Hantzsch lebhaft.[2]) Er wendet sich gegen die ganze Auxochromtheorie der gefärbten Körper, an deren Stelle er eine andere chemische Theorie setzt, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Zugleich bezeichnet er die Fluorescenz- und Luminescenzerscheinungen als zu complicirt und in zu verwickelter Weise an die Constitution der Körper geknüpft, als dass man aus ihnen sichere Schlüsse ziehen könne. Dies will nun wieder Kauffmann nicht gelten lassen.[3])

Einige Bedenken, die sich vom physikalischen Standpunkt erheben lassen, sind bereits erwähnt worden, weitere äussern Francesconi und Bargellini.[4]) Im Princip schlägt Kauffmann den zuerst von R. Meyer betretenen Weg ein. So würde sich die in neuester Zeit von Meyer vertretene Auffassung wohl unschwer mit der Theorie Kauffmanns vereinigen lassen. Inwieweit die damit verknüpfte Thielesche Theorie der Partialvalenzen auf die allgemeine Zustimmung der Chemiker rechnen kann, muss hier unentschieden bleiben.

732. Wieder eine andere Auffassung vertritt Formánek.[5]) Er hält weder die Theorie von R. Meyer noch diejenige von Hewitt für ausreichend, da es zu viele Ausnahmen gebe, die sich den aufgestellten Regeln nicht fügen. Auch die Arbeiten von Kauffmann und seinen Mitarbeitern, sowie die älteren Publicationen von Francesconi und Bargellini kennt Formánek; er nimmt aber nicht eingehend Stellung zu ihnen, sondern entwickelt eigene Ansichten auf Grund einer Untersuchung fast aller Handelsfarbstoffe und einer Anzahl anderer theoretisch interessanter Farbstoffe. Sein Resultat gipfelt in den folgenden Sätzen:

1. Die Fluorescenz der Farbstoffe ist bedingt von dem Vorhandensein

---

1) H. Kauffmann, Vorlesungsversuche zur Auxochromtheorre. Die Sulfogruppe als Fluorogen. Ber. chem. Ges. **40**. p. 838—843 (1907). — Ueber Beziehungen zwischen Körpertheile und Constitution von Säuren Salzen und Estern. Ber. chem. Ges. **40**. p. 843—846 (1907) — Vergl. auch p. 1076 unter 3).

2) A. Hantzsch, Ueber H. Kauffmanns Fluorescenz- und Auxochromtheorie. Ber. chem. Ges. **40**. p. 1572—1577 (1907). — Ueber Beziehungen zwischen Farbe und Constitution von organischen Verbindungen. Chemiker Ztng. **31**. Nr. 59 (1907). — Zs. f. Electrochem. 1907 p. 463—475.

3) H. Kauffmann, Die Fluorescenz- und Auxochromtheorie. Ber. chem. Ges. **40**. p. 2339—2340 (1907).

4) L. Francesconi e G. Bargellini, Sulle relazioni fra la fluorescenza e la costituzione chimica delle sostanze organiche. Rend. Acc. Lincei (5) **15**. 2. p. 184—191 (1906).

5) J. Formánek, Ueber die Fluorescenz der Farbstoffe. Zeitschr. f. Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906). — Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper, 2. Aufl. 333 pp. 8⁰. Berlin 1905, bei Mückenberger, p. 216—223. — Man vergl. auch Zeitschr. f. Farben-Industrie **2**. p. 175 (1903) **4**. Heft 2 (1905).

einer ringartigen Verkettung zweier Benzolkerne durch zwei in Orthostellung befindliche Elemente oder Atomgruppen,

2. durch die Anwesenheit zweier auxochromer Gruppen in einer Farbstoffverbindung, welche symmetrisch in Parastellung zum Fundamentalelemente resp. zur Atomgruppe sich befinden,

3. hängt die Fluorescenz von dem Character und den Eigenschaften der in den auxochromen Gruppen und der direct am Benzolkerne substituirten Gruppen und

4. von dem verwendeten Lösungsmittel ab.

Mit diesen Sätzen schliesst sich Formánek der Gruppe der von Meyer, Kauffmann, Francesconi und Bargellini vertretenen Theorien an. Von Einzelheiten seiner Begründung seien die folgenden angeführt.

Zu 1. Es werden verglichen aus der Gruppe der Diphenylmethanfarbstoffe das Tetramethyldiaminodiphenylcarbinol mit dem Pyronin, dem Thiopyronin und dem Acridinorange, alle in Aethylalcohol gelöst. Der erste Körper fluorescirt gar nicht, die anderen mit verschiedenen Farben. Eine zweite Vergleichsgruppe ist die Zusammenstellung der Körper: Malachitgrün, Rosaminchlorid, Phenolphtalein und Fluorescein, die beiden ersten in Alcohol, die beiden anderen in alcalischem Wasser gelöst. 1 und 3 fluoresciren nicht, 2 und 4 fluoresciren. Derartige Beispiele werden noch für zahlreiche andere Farbstoffe angeführt. Aus dem Vergleiche der Constitutionsformeln der einzelnen Körper schliesst Formánek, dass nur alcoholische resp. wässerige Lösungen von solchen Farbstoffen fluoresciren, welche einen sechsgliedrigen Ring

R

R_1

enthalten.

Zu 2. Aus dem Vergleiche der Körper (alle in Alcohol gelöst); Diäthylhomorhodaminchlorid, Aporhodamin, Thioninchlorid, Monoaminothiodiphenylaminchlorid, Diaminophenonaphtoxazoniumchlorid, Monoaminonaphtophenoxazoniumchlorid, Meldolablau, Muscarin, Diaminophenazin, Safranin, Aminophenazin, Aposafranin wird weiter geschlossen, dass der genannte Ring nicht zur Hervorrufung der Fluorescenz genügt, sondern, dass noch zwei symmetrisch gestellte auxochrome Gruppen in Parastellung vorhanden sein müssen. Aminogruppen wirken als auxochrome Gruppen stärker als Hydroxylgruppen. Auch die Eigenschaften der in die auxochromen Gruppen substituirten Gruppen sind von Einfluss. Die Fluorescenz wird um so mehr geschwächt, je grösser die Zahl der Wasserstoffatome ist, die in den Aminogruppen durch Alkyle oder Benzylgruppen ersetzt werden. Aethylgruppen schwächen die Fluorescenz stärker als Methylgruppen. Direct am Benzolkern befindliche Methylgruppen

verändern die Farbe der Fluorescenz je nach der Stellung der Methylgruppen am Kern. Wenn die Wasserstoffatome der Aminogruppen eines Farbstoffs durch Phenyl- oder Tolylreste ersetzt sind, so zeigen die entstehenden Körper in keinem Lösungsmittel mehr Fluorescenz. Acetylirung eines Farbstoffes schwächt die Fluorescenz oder hebt sie auf. Halogene in Farbstoffe substituirt schwächen die Fluorescenz; die gleiche Wirkung hat die Nitrogruppe. Auch diese Sätze, die zum Theil mit Sätzen Kauffmanns übereinstimmen, werden durch zahlreiche Beispiele belegt. Formánek fasst sie in die folgende Regel zusammen:

Es fluoresciren im Allgemeinen in Wasser, Aethyl- und Amylalcohol nur jene Farbstoffe, welche von einer Grundformel

abgeleitet werden können, in welcher R Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, R_1 Kohlenstoff oder Stickstoff, und A auxochrome Gruppen in Parastellung zur Fundamentalgruppe bedeuten, und zwar, solange freie Wasserstoffatome der Aminogruppen nur durch Alkylgruppen resp. Benzylgruppen substituirt sind. Statt der Benzolkerne können auch der Naphtalin- und der Phenanthrenkern auftreten.

Diese Regel hat jedoch Ausnahmen, wie Formánek selbst schon angiebt. Zunächst fluoresciren zahlreiche Körper, welche die bezeichnete Zusammensetzung nicht haben, und welche keine Farbstoffe sind. In manchen Fällen lässt sich vielleicht der Einfluss des Lösungsmittels zur Erklärung der Ausnahmen heranziehen, jedoch nicht in allen. Man findet bei Formánek eine Reihe von Ausnahmen angeführt und discutirt, die gegen seine Regel verstossen.

Zu 4. Zu diesem Puncte findet man bei Formánek eine grosse Zahl von Beobachtungen. Im Allgemeinen ist die Fluorescenz in wässriger Lösung für Farbstoffe schwächer als in alcoholischer. Der Unterschied ist bei den Acridin- und Chinonimidfarbstoffen grösser als bei den Phtaleinen, Pyroninen und Rosaminen. Thiazin-, Oxazin-, Azin- und Acridinfarbstoffe fluoresciren in Alcoholen stark, in Wasser schwach, solange die Wasserstoffatome ihrer auxochromen Gruppen nicht vollständig durch Alkyle ersetzt sind. Geschieht dies, so fluoresciren sie auch in Aethyl- und Amylalcohol gar nicht oder schwach. In concentrirter Essigsäure fluoresciren Phtaleine, Rosamine, Pyronine, Thiazine, Oxazine und Acridine, solange die Säure nicht einwirkt, Azinfarbstoffe dagegen nur schwach. Kein Farbstoff fluorescirt in Anilin gelöst. Säuren und Alcalien wirken je nach dem Farbstoff verschieden. Auch hierüber findet man zahlreiche Angaben bei Formánek.

Im Ganzen muss man sagen, dass trotz des reichhaltigen, anderen Beobachtungsmaterials die Theorie Formáneks sich von der Theorie Kauffmanns dem

Princip nach nicht wesentlich unterscheidet. Auch bei ihr wird man, ganz abgesehen von der Frage, ob das Material zu den gezogenen Verallgemeinerungen ausreicht, und welchen Werth man den gewonnenen Sätzen beimessen darf, den Einwurf machen müssen, dass nur das sichtbare Spectrum berücksichtigt worden ist, und dass schon die wenigen, bisher bekannten ultravioletten Fluorescenzspectra Ausnahmen ergeben, die sich mit den aufgestellten Sätzen nicht vertragen. Zu diesen Ausnahmen kommen dann noch die schon von Formánek selbst angeführten, so dass es mir scheint, als ob die abgeleiteten Regeln das Schicksal so mancher Regeln für Farbe und Fluorescenz theilen: nur für ein beschränktes Gebiet und nicht ausnahmslos zu gelten und daher unverständlich zu bleiben.

733. An die Theorien von R. Meyer und H. Kauffmann knüpfen Francesconi und Bargellini an.[1]) Sie erklären die Theorie Meyers für zu eng, diejenige Hewitts für unrichtig und schliessen sich im Wesentlichen der Auffassung Kauffmanns an. Im Gegensatz zu diesem interpretiren sie jedoch die Rolle der Substituenten anders und halten es auch für verfrüht. eine allgemeine Theorie aufzustellen. Sie stützen sich auf Beobachtungen an fast 500 verschiedenen Substanzen aus allen möglichen Körperclassen. Um auch schwächere Fluorescenz wahrnehmen zu können, bringen sie die zu prüfenden Lösungen — es ist das bei chemischen Arbeiten eine Ausnahme — in einen Dunkelkasten und belichten mit einer Linse. Natürlicherweise ist nun die Zahl der fluorescirenden Körper bedeutend grösser. Aus ihren Beobachtungen schliessen Francesconi und Bargellini zunächst, dass kein Körper der Fettreihe fluorescirt, dass vielmehr die Anwesenheit von fünf- oder sechsgliedrigen Ringen mit Doppelbindungen nothwendig ist, damit Fluorescenz eintritt. Die Fluorescenz wird daher als allgemeine Eigenschaft aromatischer Körper bezeichnet. Durch Eintritt von bestimmten Substitutionsgruppen kann jedoch die Fluorescenz in den aromatischen Körpern verstärkt oder auch geschwächt werden. Die verschiedenen Kerne (Benzol-, Naphtalin-, Anthracen-. Phenanthren-, Acridin-, Thiophenylamin- etc.) besitzen verschieden starkes Fluorescenzvermögen, das in einigen Fällen in Folge seiner Schwäche nicht unmittelbar wahrgenommen werden kann. Zur Erklärung der Fluorescenz einer organischen Verbindung muss man, ausser dem Kern, die Natur, die Zahl. die Stellung, die mehr oder minder starke Wirkung der substituirten Gruppen und endlich auch noch andere Bedingungen, wie z. B. das Lösungsmittel berücksichtigen, die sich vorläufig nicht alle genau angeben lassen. Die substituirten Gruppen scheiden Francesconi und Bargellini in auxoflore und bathoflore. In die erste Kategorie gehören z. B. NH_2, $NH.CH_3$, $N(CH_3)^2$, OH. CN, $COOH$, $COOC_2H_5$, $-HC=CH-$, in die zweite: $-N=N-$, NO_2, Cl, Br, J.

1) L. Francesconi e G. Bargellini, Sopra alcuni alogeno- e nitro- derivati dell' anidride naftalica. Influenza dei sostituenti sulla fluorescenza. Gazz chim. ital. **32**. II p. 73—96 (1902). — ib. **33**. II p. 129—133 (1903). — Sulle relazioni fra la fluorescenza e la costituzione chimica delle sostanze organiche. Rend. Acc. Lincei (5) **15**. 2. p. 184—191 (1906).

CO, CH_3; die Wirkung von SO_3H ist unsicher; keine Wirkung übt CHO aus.

Für die Beispiele, durch welche diese Regeln begründet werden, muss auf die Schriften Francesconis und Bargellinis verwiesen werden.

Wie man sieht, decken sich die Ergebnisse Francesconis und Bargellinis zum Theil mit denjenigen Meyers, zum Theil mit denjenigen Kauffmanns und zum Theil mit denjenigen Formáneks. Freilich finden sich auch manche Abweichungen. Auch hier lässt sich der Einwand erheben, dass zwar eine etwas empfindlichere Methode zum Nachweis der Fluorescenz verwendet ist, dass jedoch alle Schlüsse sich nur auf die Untersuchung des sichtbaren Spectrums stützen.

734. Im Zusammenhange mit ihren Untersuchungen über die Absorption organischer Korper im Ultraviolett beschäftigen sich auch C. C. Baly und seine Mitarbeiter [1]) mit den Beziehungen zwischen Constitution und Fluorescenzvermögen. Sie knüpfen dabei wieder an die Theorie Hewitts an und stellen zunächst den Satz auf, dass die Entstehung von Absorptionsstreifen an Tautomerie geknüpft sei. Unter Tautomerie verstehen sie dabei jedoch nicht nur den Platzwechsel eines Atoms oder einer Gruppe, sie nehmen vielmehr oscillirende Bindungswechsel an, die zwischen Restaffinitäten ungesättigter benachbarter Atome (z. B. im Benzolring) stattfinden und die gleiche Frequenz, wie die Wellenlängen der betreffenden Absorptionsstreifen besitzen. Für diese Art der Tautomerie wird der Name „Isorropesis“ (*ἰσοῤῥοπεία*) eingeführt. Mit den Oscillationen sollen Oscillationen im Kraftfelde der einzelnen Molecüle und weiter Schwingungen der Electronen in den Atomen verknüpft sein, durch welche die Absorption bedingt wird.

Zwischen Ionisirung, echter Tautomerie und Isorropesis soll es contiuirliche Uebergänge geben. Auf die Begründung dieser Anschauung und ihre Anwendung auf das Beobachtungsmaterial, sowie auf Einwürfe, die vorgebracht worden sind, kann hier nicht eingegangen werden. Baly und Stewart schliessen, dass wahrscheinlich die Fluorescenz, ebenso wie die Absorption auf Isorropesis beruhe. Bei der ersten soll die Isorropesis den Mechanismus liefern, der von den Lichtschwingungen in Thätigkeit gesetzt wird. Bei der Fluorescenz soll zugleich der Mechanismus der Isorropesis, im Anschluss an die Absorption entstehend, die Fluorescenzschwingungen liefern. Baly und Stewart haben noch nicht im Einzelnen ausgeführt, wie sie sich dies denken.

1) E. C. C. Baly and C H. Desch, The ultraviolet absorption spectra of certain enol-keto-tautomerides. J. chem. Soc. **85**. p. 1029—1041 (1904). — ib. **87** p. 766 · 784 (1905) — Proc. chem. soc. **20**. p. 157—158 (1904). — Ultraviolet absorption spectra in relation to physico-chemical processes. Astrophys. J. **23**. p. 110 127 (1906) — Zs. physic Chem. **55**. p. 485—501, (1906). — E. C. C. Baly and J N. Collie, The ultraviolet absorption spectra of aromatic compounds. Part I, Benzene and certain mono substituted derivatives. J. chem. Soc. **87**. p. 1332—1346 (1905). — A. W. Stewart and E. C. C. Baly, The chemical reactivity of the carbonyl group as measured by its absorption spectrum. Astrophys. J. **24**. p. 95—110 (1906). — E. C. C. Baly and A. W. Stewart, The origin of colour. Astrophys. J. **24**. p. 133—155 (1906).

Im Anschluss hieran mögen die Arbeiten von Woker[1]), Green[2]) und Silberrad[3]) genannt sein, die nichts principiell Neues bringen. Aus den Untersuchungen Silberrads sei erwähnt, dass eine Reihe von Derivaten der Mellith- und der Pyromellithsäure untersucht werden, welche Farbstoffe analog den Phtaleinen bilden, die weder Chinonstructur besitzen, noch Tautomere sein können, und die dennoch gefärbt sind und fluoresciren, somit sich der Hewittschen Theorie nicht unterordnen lassen.

Gertrud Woker giebt eine Reihe Regeln, die zum Theil wieder von früher von anderen Beobachtern aufgestellten Regeln verschieden sind und sich besonders auf den Einfluss des Eintritts chromophorer Gruppen auf die Fluorescenz beziehen. Dabei geht sie von einer Anschauung über den Einfluss der Färbung auf die Fluorescenz aus, die mir nicht ganz haltbar erscheint. Sie sagt, wesentliche Vorbedingungen der Fluorescenz seien: Besitz eines Absorptionsbandes im sichtbaren oder im unsichtbaren Theil des Spectrums und Verwandlung eines Theiles des absorbirten Lichtes in Strahlen des sichtbaren Spectrums. Hierin scheint mir zunächst eine nicht gerechtfertigte Beschränkung auf das sichtbare Spectrum zu liegen, da Woker selbst auf ultraviolette Fluorescenz Bezug nimmt. Weiter führt nun Woker aus, könne ein Fluorescenzband durch eine im Sichtbaren auftretende Absorption compensirt werden und zwar könne diese Absorption entweder durch eine fremde Beimengung — der Fall solcher Verunreinigungen sei häufig — oder durch die fluorescirende Substanz selbst verursacht werden. An einem hauptsächlich der Classe der Xanthone und der Flavone entnommenen Material wird nun weiter die Regel abgeleitet, dass die durch Eintritt chromophorer Gruppen in den meisten Fällen verursachte Schwächung der Fluorescenz davon herrühre, dass die chromophore Gruppe eine complementäre Fluorescenz hervorbringe, oder aber dadurch, dass sie das Absorptionsband nach dem rothen Ende des Spectrums verschiebe und so die Möglichkeit der Fluorescenz verringere. Salzbildende Gruppen sollen gewöhnlich die Fluorescenz ebenfalls schwächen und zwar entweder dadurch, dass sie die Absorptionsstreifen nach dem rothen Ende des Spectrums verschieben oder indem sie den Effect der chromophoren Gruppen verstärken. Dies letztere soll in um so höherem Masse stattfinden, je näher die betr. Gruppe und die salzbildende Gruppe einander stehen. Dem entsprechend wirke die hypsochrome Amino-Gruppe fluorescenzverstärkend. Die Fluorescenz ist um so stärker, je weiter entfernt von einander die salzbildende und die chromophore Gruppe stehen. — In den Benzolderivaten sei die Fluorescenz oft latent, das heisst

1) G. Woker, On the theory of fluorescence. J. physic. chemistry **10**. p. 371—391 (1906).

2) A. G. Green, The relation of colour and fluorescence. Chem. News **95**. p. 68—79 (1907).

3) O. Silberrad, The relationship of colour and fluorescence to constitution. Part I. The condensation products of mellitic and pyrimellitic acids with resorcinol. J. chem. Soc. **89**. p. 1787—1811 (1906).

im Ultraviolett gelegen. In diesem Falle könne sie durch die gleichen Mittel sichtbar gemacht werden, die die sichtbare Fluorescenz schwächen, d. h. durch die Einführung von Chromophoren und von salzbildenden Gruppen. — Noch wirksamer als die Chromophore oder als bathochrome, salzbildende Gruppen soll die Verbindung von zwei Phenylgruppen in der Orthostellung oder einer ähnlichen Stellung sein. — Ausser diesen findet man noch andere Regeln, besonders auch über den Einfluss des Lösungsmittels, sowie längere Tabellen fluorescirender Körper bei Woker.

Das Hauptbedenken, das ich gegen diese Theorie habe, richtet sich gegen die Auffassung einer Compensation der Fluorescenz durch Absorptionstreifen des fluorescirenden Stoffes selbst. Der Vergleich mit der Mischung zweier Stoffe passt nicht. Denn einmal lässt sich, wenn keine chemische Einwirkung stattfindet, die Fluorescenz in diesem Falle stets noch nachweisen; dann aber sind im Allgemeinen die Absorptionsstreifen einer fluorescirenden Substanz nicht derartig von einander unabhängig, dass man den einen Streifen verschieben könnte, ohne die die Fluorescenz verursachende Absorption mit zu verschieben. In den meisten Fällen liegen die Verhältnisse vielmehr so, dass der gleiche Streifen, der die Farbe hervorbringt, zugleich auch fluorescenzerregend wirkt. Da nun die Fluorescenz der eingeschränkten Stokesschen Regel folgt, so würde lediglich eine Verschiebung der Fluorescenzfarbe, nicht aber eine Compensation der Fluorescenz die Folge sein können. So scheint mir, dass man aus der Theorie Wokers wohl auf Farbänderungen, dagegen nicht auf Entstehen und Vergehen der Fluorescenzfähigkeit schliessen kann.

Eine grössere Anzahl von Notizen die sich in chemischen Arbeiten zerstreut finden, übergehe ich.

735. Vergleicht man die verschiedenen Theorien, über welche im Vorstehenden berichtet worden ist, so findet man eine nicht unbedeutende Anzahl von Regeln, die auf mehr oder minder grossen Gebieten gültig sind. Bisher hat jedoch noch keine Theorie vermocht, die anderen zu verdrängen und sich ausschliessliche Anerkennung zu verschaffen. Der Grund hierfür liegt einmal, wie schon Eingangs dieses Abschnittes hervorgehoben worden ist, in dem Mangel an Einverständniss darüber, wann man eine Substanz als fluorescirend bezeichnen soll und an der Verschiedenheit der zur Feststellung der Fluorescenz verwendeten Methoden. Dann ist aber auch der Zusammenhang der Constitution mit dem Fluorescenzvermögen, obwohl unzweifelhaft vorhanden, anscheinend so complicirt, dass es nicht möglich ist über die allernächsten Regelmässigkeiten hinaus zu schliessen, ohne sehr weit ausgreifende und in die Theorien der organischen Chemie tief einschneidende Hypothesen zu benutzen, über die dann die Meinungen ausserordentlich auseinander gehen. Je nach der Auswahl der untersuchten Körper und nach dem Gesichtspunct des einzelnen Forschers wechseln auch die aufgestellten Gesetzmässigkeiten und ihre Deutung. Es scheint mir daher für einen weiteren Fortschritt auf diesem

Gebiete von grösster Bedeutung, dass zunächst ganze Reihen von Körpern unter Hereinbeziehung des ultravioletten Theiles des Spectrums und eventuell auch des ultrarothen bei genau definirten, möglichst empfindlichen Bedingungen auf das Vorhandensein von Fluorescenz untersucht würden, und dass man zugleich in einheitlicher Weise wenigstens eine Schätzung der Stärke der Fluorescenz ausführte. Diese Aufgabe ist aber keineswegs leicht und von einem einzelnen Beobachter gar nicht zu lösen. Ich glaube indess nicht, dass vor ihrer Erledigung auf entscheidende Fortschritte auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen Constitution und Fluorescenzfähigkeit gehofft werden darf.

3. Theorie der Fluorescenz.[1])

736. Der erste, der eine brauchbare Theorie des Fluorescenzvorganges aufgestellt hat, ist Stokes. Seine Anschauungen sind p. 864 dieses Bandes wiedergegeben. Aus ihnen sind zwei Punkte in alle späteren Theorien übergegangen: die Ableitung des continuirlichen Characters des Fluorescenzlichtes mit Hülfe der Zerlegung einer gedämpften Schwingung nach dem Fourier-schen Satze und die Annahme von Eigenschwingungen der Molecüle als Ursprung des Fluorescenzlichtes. Im Einzelnen ist dagegen die Ausführung der späteren Theorien sehr verschieden. Ich übergehe die theoretischen Bemerkungen von Ångström[2]), von Eisenlohr[3]) und Sellmeier[4]), die durch die Angaben auf p. 866 und 867, § 589 dieses Bandes, sowie p. 884, § 603 hinreichend characterisirt sind, und wende mich sogleich zu Lommel. Die Lommelsche Theorie muss jetzt als durchaus unzureichend und als unhaltbar gelten. Es wird sich aber nicht umgehen lassen, sie eingehender zu verfolgen, schon der Einwände wegen, die gegen ihre einzelnen Punkte gerichtet worden sind, und die die Schwierigkeiten zeigen, die bei einer besseren Theorie vermieden werden müssen. Lommel hat seine Theorie mehrfach dargestellt.[5]) Ich halte mich im Folgenden an die letzte Fassung.

Lommel betrachtet nur eine Gattung von Molecülen innerhalb des fluorescirenden Körpers. Er nimmt an, dieselben seien schwingungsfähig, derart, dass jedes Atom in ihnen nach einer Ruhelage mit einer Kraft angezogen werde, die sich nach Potenzen der Elongation entwickeln lässt. Die Molecüle gerathen durch die Wirkung des einfallenden Lichtes in Schwingungen. Für jede Wellenlänge kann man die Wirkung gleich einer Kraft $F. \sin gt$ setzen.

---

1) Man vergl. hierzu auch Kap. V. Abschnitt 9.

2) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen Pogg. Ann. **97**. p. 141—165 (1855).

3) W. Eisenlohr, Ueber die Wirkung des violetten und ultravioletten unsichtbaren Lichtes. Pogg. Ann **93**. p. 623—626 (1854).

4) W. Sellmeier, Ueber die durch die Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen und deren Rückwirkungen auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalien. Pogg. Ann. **145**. p. 534 (1872).

5) E. Lommel, Versuch einer Theorie der Fluorescenz. Pogg. Ann. **107**. p. 642—645 (1862). — Ueber Fluorescenz. Pogg. Ann. **143**. p. 66—51 (1871). — Theorie der Absorption und Fluorescenz. Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878). — Siehe auch Wiedem. Ann. **16**. p. 427—441 (1883), — ib. **25**. p. 643—655 (1885).

Endlich erfahren die schwingenden Atome eine Dämpfung durch eine der Geschwindigkeit proportionale Reibung. Auf diese Weise bekommt Lommel für die Molecüle der fluorescirenden Substanz die bekannte Differentialgleichung einer erzwungenen Schwingung. Indem er zugleich die Kraft nach der Ruhelage bis zur zweiten Potenz der Elongation berücksichtigt, erhält er in dem Integral der Gleichung ausser der erzwungenen und der freien Schwingung noch die „Obertöne". [1]) .

Nun wird der Fall erörtert, wo Resonanz stattfindet. Dann folgt aus dem Energiesatze, dass die während des Anklingens aufgespeicherte Energie der einfallenden Schwingung entnommen wird. Dies kann sowohl für die Grundschwingung wie für die Oberschwingungen stattfinden. Lommel sieht zuerst von dem Reibungsgliede ab und bezeichnet den genannten Vorgang als Absorption und zwar als Absorption durch den Grundton (directe Absorption) oder durch die nächsttiefere oder die nächsthöhere Octave (indirecte Absorption), je nachdem die Resonanz in der Grundschwingung oder in den Oberschwingungen stattfindet. Diese Art, die Absorption herzuleiten, ist bereits in Band III besprochen und criticisirt worden (p. 9). Bei Berücksichtigung des Reibungsgliedes ist die absorbirte Energie der Intensität der einfallenden Wellenbewegung proportional. Zugleich ändert sich die Frequenz der Eigenschwingung, welche kleiner wird, als die Frequenz stärkster Resonanz; der Resonanzbereich wird verbreitert. Diesen Vorgang deutet Lommel als die Ursache der Entstehung von Absorptionsstreifen endlicher Breite. Ist das Reibungsglied gleich Null, so soll der Absorptionsstreifen sich zu einer Linie zusammenziehen. Diese Betrachtungen werden nun sowohl für den Grundton wir für die Obertöne durchgeführt, wobei sich ähnliche Resultate ergeben. Es treten demnach jedesmal mindestens drei Absorptionsstreifen auf, die um so breiter sind, je grösser die Dämpfung der Atome ist.

Im Falle der Fluorescenz findet nun Analoges statt. Die eintretenden Lichtwellen werden in den Molecülen in der beschriebenen Weise absorbirt. Gleichzeitig treten die Resonanz-Schwingungen als Fluorescenzlicht in die Erscheinung. Die Grundschwingung, d. h. die freie Schwingung des Molecüls besitzt dabei, wie schon bemerkt, eine kleinere Schwingungszahl, als das ohne Reibung schwingende Molecül, dem das Maximum der Absorption entspricht. Hierin soll der Grund der Stokessche Regel liegen, soweit sie gültig ist.

Ferner ist die freie Schwingung gedämpft; von der erzwungenen Schwingung sieht Lommel ab. Man kann sie also nach dem Fourierschen Satze in Sinusschwingungen zerlegen und erhält so einen continuirlichen Emissionsstreifen. Da weiter jede absorbirte Schwingung die gleiche freie Schwingung des Molecüls hervorruft, so folgt, dass jeder dem Absorptionsgebiete angehörige Strahl das ganze zusammengesetzte Fluorescenzspectrum erregt. Hieraus folgt

1) Man vergl. etwa: Rayleigh, Die Theorie des Schalles, übers. von Neesen, Braunschweig 1879 p. 91—92.

weiter, dass, wenn der Absorptionsstreif und der Fluorescenzstreif sich zum Theil überdecken, es auch möglich sein muss, durch Strahlen kleinerer Frequenz solche grösserer zu erregen, d. h. die Stokessche Regel kann nicht gelten. Bei der Fluorescenz ist ferner das Emissionsspectrum keine vollständige Umkehrung des Absorptionsspectrums, da die für die Absorption und für die freie Schwingung geltenden Formeln verschieden sind. Endlich ist die Intensität des Fluorescenzlichtes der Menge der absorbirten Energie d. h. der Stärke der Absorption proportional. Es können mehrere freie Schwingungen vorhanden sein. Dann ist das Spectrum eine Superposition der einzelnen Fluorescenzbanden. Endlich kann, ebenso wie die Absorption in den Grundschwingungen und in den Oberschwingungen stattfindet, auch die Emission in Grundschwingungen und in Oberschwingungen zerlegt werden.

Lommel ist nun der Meinung, dass durch die geschilderte Theorie die Erscheinungen der Fluorescenz von Lösungen richtig dargestellt würden. Bei den Körpern mit Fluorescenz erster Art (Ungültigkeit der Stokesschen Regel, starke Absorptionsstreifen) finde Resonanz durch den Grundton statt. Die oben angegebenen Folgerungen (z. B. Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen das Fluorescenzmaximum nach den kürzeren Wellen hin) sollen zutreffen. Bei den Körpern mit Fluorescenz zweiter Art (Gültigkeit der Stokesschen Regel) soll indirecte Absorption stattfinden. Hier bleibt die erregte Oberschwingung, da sie in den ultravioletten Theil des Spectrums fällt, unsichtbar; man sieht also nur die Schwingung mit der kleineren Schwingungszahl. Daher gilt hier die Stokessche Regel. Auch eine Reihe von weiteren Folgerungen, die sich aus der Theorie ableiten lassen, werden hier durch die Erfahrung bestätigt. Endlich kann es eine dritte Klasse von Körpern geben, die beide Arten von Fluorescenz aufweisen. Bei diesen nimmt Lommel an, dass Fluorescenz sowohl durch Resonanz wie durch Combinationstöne stattfinde.

Auch die den erzwungenen Schwingungen entsprechende Erscheinung glaubt Lommel aufweisen zu können. Er nennt derartige Fluorescenz „isochromatische Fluorescenz“ und sagt, dieselbe müsse bei allen absorbirenden Körpern auftreten. Die von Lallemand u. a. untersuchten Erscheinungen sollen durch sie erklärt werden.[1])

Damit ist die Theorie Lommels in ihren Hauptzügen gekennzeichnet. Sie ist ein Versuch, die Fluorescenz als Resonanzvorgang darzustellen.

737. Die Einwände, die gegen sie gerichtet worden sind, beruhen theils auf Versuchen, theils auf theoretischen Erwägungen. Ich will zuerst die letzteren aufzählen.

Die Bedenken Obermanns[2]) passen nur auf die ursprüngliche Theorie Lommels. Ketteler[3]) und Wüllner[4]) wenden ein, dass die Fluorescenz

1) Vergl. § 608.

2) J. J. Obermann, Bedenken zur Theorie der Fluorescenz. Pogg. Ann. 143. p. 660 (1871).

3) E. Ketteler, Einige Bemerkungen zu den Arbeiten der Herrn Lommel, Glaze-

ein stationärer Vorgang sei, somit nicht aus schnell abklingenden Grössen wie der gedämpften Eigenschwingung abgeleitet werden könne. Bei stationärer Erregung müssten diese Glieder schnell verschwinden. Die Auffassung passe wohl auf Phosphorescenz, nicht jedoch auf Fluorescenz. Auch Voigt[1]) schliesst sich diesem Bedenken an. Mir scheint jedoch, dass es nicht durchschlagend ist, da man in gleicher Weise, wie es schon von Stokes[1]) für die Absorption und Fluorescenz und von Schuster für[2]) die Absorption geschieht, ein fortwährendes An- und Abklingen der Molecüle in Folge der Zusammenstösse mit den anderen Molecülen annehmen kann. Lommel hat sich in seiner Erwiderung[3]) nicht ganz klar ausgesprochen. Er scheint etwas Aehnliches anzunehmen, wenn er sagt, dass man den Mittelwerth aller Emissionen der einzelnen Molecüle nehmen müsse, und dass dieser constant sei.

738. Weitere Einwände richten sich gegen die Ableitung des continuirlichen Characters der Fluorescenz mit Hülfe der Zerlegung der gedämpften Resonanzschwingung nach dem Fourierschen Satze. Sie sind bereits in Band II, § 226 und 227, p. 321 besprochen worden. Ich führe hier nur die Puncte an, welche für die Theorie der Fluorescenz directes Interesse haben. 17 Jahre nach Lommel hat Jaumann[4]) ohne Kenntniss der Lommelschen Arbeiten die Zerlegung nach der Fourierschen Reihe verwendet, um die Verbreiterung der Spectrallinien und — dies letztere ganz unzutreffend — die Entstehung von Serien in Bandenspectren zu erklären. Von E. Wiedemann auf die Lommelschen Arbeiten aufmerksam gemacht, erkennt er die Priorität Lommels an, corrigirt jedoch zugleich zwei Fehler bei diesem. Den ersten sieht Jaumann[5]) in dem Umstande, dass Lommel die Zerlegung nach Schwingungszahlen von $-\infty$ bis $+\infty$ vornimmt, während nur der Bereich von 0 bis $+\infty$ zulässig sei. Diesem Einwand schliesst sich Fürst Galitzin an[6]), während Lommel[7]) die Umkehrung des Vorzeichens des Argumentes der Sinusschwingung als Phasenverschiebung um π deutet, und so seine Formel auf diejenige Jaumanns reducirt. Durch diese Umformung erhält man jedoch eine andere Intensitätsvertheilung innerhalb der „verbreiteten

brook und Mathieu. Wiedem. Ann. **15**. p. 613—623 (1882).

4) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Aufl. **2**. 330—334 (1883).

1) W. Voigt, Zur Theorie der Fluorescenzerscheinungen. Arch Néerl. Sc. Soc. Holl. (2) **6**. p. 352—366 (1901).

2) Siehe p. 861 Anm.

3) E. Lommel, Zur Theorie des Lichts. Wiedem. Ann. **16**. p. 427—441 (1882). — Zur Theorie der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **25**. p. 643—655 (1885).

4) G. Jaumann, Zur Kenntniss des Ablaufes der Lichtemission. Wiedem. Ann. **53**. p. 832—840 (1904)

5) G. Jaumann, Bemerkung zu der Abhandlung über Lichtemission. Wiedem. Ann. **54**. p. 178—180 (1895).

6) B. Galitzin, Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien. Bull. St. Pétersb. (5) **2**. p. 397—415 (1895). — Wiedem. Ann. **56**. p. 78—99 (1895). — dazu H. Crew, Astrophys. J. **2**. p. 324—327 (1895).

7) E. Lommel, Verbreiterung der Spectrallinien, continuirliches Spectrum, Dämpfungsconstante. Wiedem. Ann. **56**. p. 741—745 (1895).

Linie." Die Verschiebung des Intensitätsmaximums nach dem Roth gegen die ungedämpfte Schwingung verkleinert sich. Dies giebt Lommel zu und corrigirt seine früheren Formeln. Hat die gedämpfte Schwingung die Form

$$e^{-kt} \sin rt = \frac{4\,kr}{\pi} \int_0^\infty \frac{u}{(k^2 + r^2 + u^2)^2 - 4r^2 u^2} \sin ut\, du,$$

wo

$$r^2 = p^2 - k^2,$$

$\frac{p}{2\pi}$ die Schwingungszahl der ungedämpften Schwingung und $\frac{u}{2\pi}$ die Schwingungszahl des Maximums der gedämpften Schwingung bedeutet, so entspricht das Maximum der Amplitude, d. h.

$$\frac{4\,kr}{\pi} \frac{u}{(k^2 + r^2 + u^2)^2 - 4\,r^2 u^2}$$

dem positiven Wurzelwerth der Gleichung

$$u^4 - \frac{3}{2}(p^2 - 2\,k^2)\,u^2 - \frac{1}{3}\,p^4 = 0.$$

Hieraus folgt für die Dämpfungconstante:

$$k = \frac{1}{2\,u} \sqrt{(p^2 + 3\,u^2)\,(p^2 - u^2)}$$

oder, wenn man die Wellenlängen und die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum einführt, d. h.

$$p = \frac{2\,\pi v}{\lambda_0},\quad u = \frac{2\,\pi v}{\lambda_1} \text{ setzt,}$$

$$k = \frac{\pi v}{\lambda_0^2\,\lambda_1} \sqrt{(\lambda_1^2 + 3\,\lambda_0^2)\,(\lambda_1^2 - \lambda_0^2)}.$$

Wir werden noch sehen, wie diese Formeln zur Bestimmung der Dämpfungsconstanten benutzt worden sind.

739. Prinzipielle Einwände erheben Wüllner[1]), Ketteler[2]) und Fürst Galitzin.[3]) Wüllner wendet sich gegen drei Punkte. Der erste ist die Folgerung der Theorie, dass jeder überhaupt erregungsfähige Strahl das ganze Fluorescenzspectrum erregen müsse, d. h. also der Folgerung, dass die Intensitätsvertheilung im erregenden Spectrum von der Wellenlänge unabhängig sei. Unter Berufung auf die Versuche Hagenbachs und Stengers[4]) bemerkt

1) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 4. Aufl. Bd. 2 p. 330—334 (1883). 5. Aufl. Bd. 5 p. 437—445 (1899), wo man zugleich eine ausgezeichnete Darstellung der Lommelschen Theorie findet, ferner A. Wüllner, Berichtigung zu einer Notiz des Herrn Lommel, betreffend die Theorie der Fluorescenz. Pogg. Ann. Ergnzsbd 8. p. 474—478 (1878).

2) E. Ketteler, Einige Bemerkungen zu den Arbeiten der Herrn Lommel, Glazebrook und Mathieu. Wiedem. Ann. 15. p. 619—621 (1882)

3) B. Galitzin, Zur Theorie der Verbreiterung der Spectrallinien. Bull. St. Pétersb. (5) p. 397—415 (1895). — Wiedem. Ann. 56. p. 78—99 (1895).

4) Vergl. § 607.

Wüllner, dass dies nicht zutreffe, da sich die Intensitätsvertheilung im Fluorescensspectrum auch bei den Körpern der ersten Classe Lommels mit der Wellenlänge ändere. Es ist bereits im Abschnitt 2 ausgeführt worden, dass dies nach den Versuchen von Nichols und Merritt nicht zutrifft, dass jedoch im Allgemeinen die Frage noch als offen anzusehen ist. Voigt schliesst sich dem Einwand Wüllners an.[1])

Der zweite Punct betrifft die Möglichkeit, eine gedämpfte Schwingung mit physikalischer Bedeutung nach der Fourierschen Reihe zu zerlegen. Wenn dies zutreffe, so könne man überhaupt kein homogenes Licht darstellen, ausser durch Zerlegung eines continuirlichen Spectrums, da keine Lichtquelle absolut constant sei. Das Beispiel einer Stimmgabel zeige dies aufs Deutlichste, da die Stimmgabel wenn stark gedämpft, doch nur einen einzigen Ton liefere.

Hiergegen führt Lommel[2]) aus, dass die Intensitätsschwankungen in unseren Lichtquellen nicht von Intensitätsschwankungen der Emissionen der einzelnen Molecüle, sondern von Schwankungen der Durchschnittszahl der mit bestimmten Intensitäten leuchtenden Centren herrühren. In einem Gase, wo die Dämpfung klein sei, bleibe die Schwingung jedes Molecels homogen. Gegen das Beispiel mit der Stimmgabel erwidert Lommel, dass in Luft die Dämpfung zu klein sei, dass aber bei starker Dämpfung (z. B. beim Eintauchen einer Stimmgabel in Quecksilber) thatsächlich eine Aenderung der Klangfarbe wahrgenommen werde.

Dies lässt nun Wüllner nicht gelten[3]), indem er mit Recht bemerkt, dass die Ursache einer Intensitätsänderung bei der Zerlegung nach Fourier gleichgültig sein müsse. Ferner nehme man bei jedem Tone einer Stimmgabel oder eines sonstigen Töne liefernden Instrumentes niemals ein „continuirliches Tonspectrum“, sondern einen bestimmten Grundton mit Obertönen wahr. Eine Aenderung der Klangfarbe beweise also nichts.

Zu diesen Bedenken fügt Galitzin noch das folgende. Wenn sich ein Gas in thermischem Gleichgewicht befindet, so ist im Mittel die Energie jedes Atoms constant. Die Amplitude der wahrnehmbaren Schwingung wird also keine dauernde Schwächung erleiden können, d. h. sie muss sich verhalten, wie wenn sie von ungedämpften Schwingungen herrührte. Auch diesen Einwand giebt Lommel jedoch nicht zu.

Die Frage nach der physikalischen Bedeutung der Zerlegung einer gedämpften Schwingung nach der Fourierschen Reihe ist später häufig discutirt worden. Auch Kayser schliesst sich den Bedenken Wüllners an.[4]) In neuester Zeit ist die Frage in anderen Zusammenhängen bearbeitet worden, insbeson-

---

1) W. Voigt, Zur Theorie der Fluorescenzerscheinungen, Arch. Néerl. Sc. Soc. Holl. (2) **6.** p. 352—366 (1901).

2) E. Lommel, Zur Theorie des Lichts. Wiedem. Ann. **16**. p. 427—441 (1882). — Zur Theorie der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **25**. p. 643—654 (1885).

3) Lehrbuch 5. Aufl. p. 449.

4) Dieses Handbuch Bd. II. p. 321 Anm. 3, daselbst weitere Literatur.

dere bei der Untersuchung der Resonanzerscheinungen electrischer Wellen, bei denen man u. a. die sogenannte multiple Resonanz auf die gleiche Weise erklärt. Vor Allem spielt die Zerlegung nach Fourier eine grosse Rolle in der modernen Theorie der Röntgenstrahlen und der Constitution des weissen Lichtes.[1]) Man kann sagen, dass ihre physikalische Brauchbarkeit hier ziemlich allgemein angenommen wird. Dann bleiben aber immer noch die Bedenken Wüllners zu beseitigen. Ich glaube, dass dies für die Fluorescenzschwingungen möglich ist, wenn man die „Dämpfung“ als so stark annimmt, dass sich die von den einzelnen Molecülen ausgesendeten Wellen auf Impulse von ähnlicher Form reduciren, wie man sie für das weisse Licht und für die Röntgenstrahlen annimmt. Eine Summe solcher Impulse würde in der That eine Emission von dem Character der Emission fester Körper liefern und einer ähnlichen theoretischen Behandlung unterworfen werden können wie diese. Das Fehlen analoger Erscheinungen bei den gewöhnlichen gedämpften Schwingungen der Acustik ist dadurch zu erklären, dass die Dämpfung, solange überhaupt ein Ton noch zu hören ist, stets so klein ist, dass jede Welle als ausgesprochene Sinuswelle, nicht jedoch als „Impuls“ betrachtet werden muss. Dies soll jedoch zunächst nur für die Fluorescenzemission gelten. In welcher Weise man sich den Vorgang bei den Gasen zu denken hat, muss hier dahingestellt bleiben. Auch sind zwei weitere Bedenken zu nennen. Zunächst verliert bei der Annahme der Zusammensetzung aus Impulsen der Begriff der Resonanz seine Brauchbarkeit und man verlässt damit den Boden der Lommelschen Theorie. Weiter ist es fraglich, ob man nicht aus den Versuchen von Drude und Nernst[2]) und einer Beobachtung von Newtonschen Ringen, die Voigt erwähnt[3]), Bedenken gegen die genannte Auffassung ableiten kann. Ich glaube jedoch nicht, dass diese entscheidend sind, und möchte daher schliessen, dass der zuerst von Lommel klar vertretene Gedanke, den continuirlichen Character des Fluorescenzlichtes mit Hülfe des Fourierschen Satzes aus der Abweichung der Lichtschwingungen von der reinen Sinusform abzuleiten, brauchbar ist, wenn man denselben Weg wie bei der Behandlung des weissen Lichtes einschlägt, dabei aber die Resonanztheorie Lommels fallen lässt. Wie wir weiter unten sehen werden, geht Voigt sogar noch weiter, indem er die gleiche Ableitung wie Lommel benutzt, um von den gedämpften Schwingungen zu einer continuirlichen Fluorescenzbande zu gelangen.

Entscheidend gegen die Lommelsche Theorie ist ein weiterer Einwand,

---

1) Vergl. A. Schuster, Einführung in die theoretische Optik, Deutsch von H. Konen, Leipzig 1907, p. 379 u. f. — R. W. Wood, Physical optics. New York, Macmillan 1905 p. P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl. Leipzig 1906 p. 518 f.

2) P. Drude und W. Nernst, Ueber die Fluorescenzwirkungen stehender Lichtwellen. Wiedem. Ann. 45. p. 460—474 (1892) — Gött. Nachr. 1891 p. 346ff.

3) W. Voigt, Zur Theorie der Fluorescenzerscheinungen. Arch. Néerl. Sc. Soc. Holl. (2) 6. p. 352—366 (1901).

den zuerst Wüllner gemacht hat[1]: Wüllner hebt hervor, dass in der Theorie Lommels kein Unterschied zwischen den absorbirenden und den fluorescirenden Körpern bestehe, da nach Lommel jede absorbirende Substanz dieselben Wellenlängen emittiren müsse, die sie absorbiert. Dies muss Lommel[2] auch zugeben, er wendet jedoch ein, dass in Fällen, wo man kein Fluorescenzlicht sehe, oder wo sich zu einem Fluorescenzstreifen kein unmittelbar benachbarter Absorptionsstreifen finde, die Fluorescenz resp. die Absorption im unsichtbaren Theile des Spectrums liege. In derartigen Fällen habe man Fluorescenz durch Obertöne oder Untertöne. Hierin liegt nun ein entscheidendes Criterium, da man ungefähr die Lage der durch die Theorie nothwendig geforderten Fluorescenz- oder Absorptionsstreifen berechnen und so die Theorie direct auf ihre Richtigkeit prüfen kann. Hier haben dann auch die Versuche eingesetzt.

Unter Uebergehung anderer weniger wichtiger Einwände erwähne ich nur noch, dass Ketteler[3] aus dem Vergleich der gedämpften Emissionsschwingungen mit den bei absorbirenden Körpern auftretenden Wellen mit längs der Wellenfront variabler Amplitude einen weiteren Einwand gegen die Lommelsche Theorie herleiten will. Lommel hat selbst jedoch bereits darauf hingewiesen, dass dieser Vergleich unzulässig ist, da in dem bei den absorbirenden Körpern auftretenden Exponentialfactor der Wellenamplitude die Zeit nicht im Exponenten vorkommt.[4]

740. Auf experimenteller Grundlage hat zuerst Hagenbach[5] die Lommelsche Theorie critisirt. Er stützt sich dabei auf seine Versuche über die Stokessche Regel. Da er die letztere als allgemein gültig annahm, so erklärte er die Lommelsche Theorie für unrichtig, weil sie für die Körper der ersten Classe die Ungültigkeit der Regel verlangt. Dies ist jedoch, wie der lange Streit um die Stokessche Regel ergeben hat, nicht richtig.[6]

Auf Veranlassung Lommels selbst hat dann Linhardt[7] einige fluorescirende Körper untersucht und nach der Lommelschen Theorie aus den Differenzen der Wellenlängen des Maximums des Absorptionsstreifens und

---

1) A. Wüllner, Berichtigung zu einer Notiz des Herrn Lommel, betreffend die Fluorescenz. Pogg. Ann. Ergzbd. **8**. p. 474—478 (1878). — Lehrbuch der Experimentalphysik 4. Aufl. Bd. **4**, p. 530—534 (1883).

2) E. Lommel, Zur Theorie des Lichts. Wiedem. Ann. **16**. p. 427—441 (1882) — Zur Theorie der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **25**. p. 643—654 (1885).

3) E. Ketteler, Einige Bemerkungen zu den Arbeiten der Herrn Lommel, Glazebrook und Mathieu. Wiedem. Ann. **15**. p. 613—623 (1882).

4) E. Lommel, Zur Theorie des Lichts. Wiedem. Ann. **16**. p. 427—441 (1882). — Wiedem. Ann. **25**. p. 643—655 (1885). — vergl. auch § 622.

5) E. Hagenbach, Versuche über Fluorescenz. Pogg. Ann. **146**. p. 534—538 (1872). — Weitere Literatur § 607 p. 887.

6) Vergl. Abschnitt 1.

7) E. Linhardt, Ueber Fluorescenz erster Art. Diss. Erlangen 1882, 22 pp. — E. Th. Jacob. — Erlang. Sitzber. **14**. p. 128 (1882).

des Maximums des Fluorescenzstreifens die Dämpfungsconstanten berechnet. Lommel hat später diese Zahlen wegen des von Jaumann angegebenen Fehlers corrigirt. Ich gebe daher die späteren Werthe.[1]) Es ist dabei die in § 738 angegebene Formel zu Grunde gelegt.

Substanz	λ	λ_0	$k = 10^{18}. \sec^{-1}$
Chamäleingrün	640	634	40.4
Chlorophyll	672	665	40.9
Chamäleinblau	576	569	51.7
Nigrosin	581	573	54 6
Chamäleinroth	575	567	55.5
Resorcinblau	624	612	60.4
Resorcinroth	595	584	62.1
Fluoranilin	571	559	70.8
Naphtalinroth	593	571	89.8
Safrosin	552	533	92.8
Brasilein mit Soda	570	546	100.2
Purpurin in Aether	544	522	102.7
Purpurin in Alaun	572	546	104.2
Eosin	543	518	110.5
Fluorescein	517	495	111.2
Methyleosinkalium	566	535	116.7
Uranglas	535	496	143.0

Die Dämpfungsconstanten sind von der gleichen Grössenordnung wie die von Jaumann aus seiner Theorie für die Gase berechneten. Voigt[2]) hält die Werthe für zu gross. Man sehe zahlreiche Newtonsche Ringe mit Fluorescenzlicht. Das passe nicht zu starker Dämpfung.

Der Einwendungen Stengers[3]), die sich besonders auf die Folgerungen Lommels über die Intensitätsvertheilung in den Fluorescenzbanden beziehen, ist bereits früher gedacht worden.[4])

Habben[5]) will prüfen, ob sich der Theorie zufolge das Fluorescenzband bei verschiedener Erregung verschiebt. Seine Versuchsanordnung ist jedoch ungenügend, so dass seine Schlüsse keinen Werth haben.

Dann hat Wesendonck[6]) als erster versucht, ob Lösungen von Aesculin ultrarothe Absorptionsstreifen besitzen, wie es nach der Lommelschen Theorie zu erwarten wäre. Er benutzt die phosphorographische Methode,

1) E. Lommel, Verbreiterung der Spectrallinien, continuirliches Spectrum, Dämpfungsconstante. Wiedem. Ann. **56**. p. 741—745 (1895).

2) W. Voigt, Zur Theorie der Fluorescenzerscheinungen. Arch. Néerl. Sc. Soc. Holl. (2) **6**. p. 352—360 (1901).

3) F. Stenger, Zur Kenntniss der Fluorescenzerscheinungen. Wiedem. Ann. **28**. p. 201—230 (1886).

4) Vergl. §

5) Th. Habben, Ueber Fluorescenzspectren hervorgebracht durch das Licht Geissler-scher Röhren. Diss. Marburg 1897 44 pp. O. Ehrhardt.

6) K. Wesendonck, Ueber die Diathermansie von Aesculinlösungen. Wiedem. Ann. **23** p. 548—553 (1884).

kann mit ihr jedoch keine Absorptionsstreifen nachweisen. Freilich bemerkt er schon selbst, dass seine Versuchsanordnung nicht sehr empfindlich gewesen sei, so dass man seine Resultate nicht als beweisend ansehen kann.

741. Eingehend prüft G. C. Schmidt[1]) die Lommelsche Theorie. Er untersucht die folgenden Puncte: 1. ob sich bei den fluorescirenden Körpern Absorptionsstreifen, 2. ob sich Fluorescenzstreifen an den Stellen nachweisen lassen, an welchen sie nach der Theorie auftreten müssten; 3. ob die nach der Lommelschen Theorie berechnete Dämpfung mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

Zu 1. Die Absorption wurde im Ultraviolett mit Hülfe eines Quarz-Flussspathapparates photographisch, im Ultraroth phosphorographisch und bolometrisch untersucht. Die benutzten Substanzen waren: Magdalaroth, Aesculin, Chininsulfat, Chininbisulfat und Fuchsin. Für die drei ersten hat Lommel selbst die Lage der Absorptionsstreifen aus der Lage des Fluorescenzmaximums annähernd berechnet. Bei Magdalaroth sollte Absorption zwischen etwa 620—550 $\mu\mu$ und 1100—840 $\mu\mu$ stattfinden. Schmidt kann jedoch im Bereich 2000—620 $\mu\mu$ keine Absorption constatiren. Aehnlich liegen die Dinge bei den anderen Körpern. Schmidt schliesst daraus, dass die Fluorescenz in diesen Fällen nicht durch „Differenztöne“ erklärt werden könne.

Zu 2. Dieser Punct wird an wässriger Fuchsinlösung geprüft, die nicht sichtbar fluorescirt. Nach Lommel kann dies einen doppelten Grund haben. Entweder der sichtbare Absorptionsstreifen erregt keine Fluorescenz durch Einklang. In diesem Falle muss die Substanz nach Lommel noch weitere Absorptionsstreifen aufweisen. Oder aber, die Absorption erfolgt zwar durch Einklang, die Dämpfung der Fluorescenzschwingungen ist jedoch so gross, dass das Fluorescenzspectrum nur im Ultraroth auftritt. Schmidt findet nun, dass Beides nicht zutreffen könne. Das Fuchsin hat in verdünnter Lösung nur einen einzigen Absorptionsstreifen, und es gelingt auch nicht, im Ultraroth mit dem Bolometer einen Fluorescenzstreifen aufzufinden. Gegen die Beweiskraft des letzten Versuches kann man allerdings einwenden, dass das Bolometer nicht empfindlich genug gewesen sei. Schmidt hält jedoch diesen Einwand nicht für zutreffend.

Zu 3. Hier legt Schmidt die Berechnung Lommels (vergl. § 737) zu Grunde. Er bemerkt, dass die Constante Lommels gleich der Zeit sei, in welcher die Amplitude einer Schwingung auf 1/e herabsinke, somit übereinstimmen müsse mit der aus der Zeit des Nachleuchtens ermittelten Abklingungsconstante. Da nun keine Substanz in flüssiger Lösung Phosphorescenz zeigt, benutzt er eingetrocknete gelatinöse Lösungen und berechnet wie Lommel aus der Verschiebung der Absorptions- und Fluorescenzmaxima die Dämpfungsconstanten.

1) G. C. Schmidt, Beiträge zur Kenntniss der Fluorescenz. Wiedem. Ann. **58**. p. 103—131 (1896).

Die erhaltenen Zahlen sind von derselben Grössenordnung, wie die oben nach Lommel angegebenen; zugleich unterscheiden sie sich für die wässerigen und gelatinösen Lösungen entsprechend der Geringfügigkeit der Verschiebungen der Maxima nur um kleine Beträge, wie die folgende Tabelle zeigt,

	$\lambda_1 = \mu\mu$	$\lambda_0 = \mu\mu$	$k = 10^{13}$. sec^{-1}
Naphtalinroth in Wasser	593	571	89.8
„ „ in Gelatine	608	580	94.5
Purpurin in Aether	544	522	102.7
„ „ in Alaun	572	546	104.2
„ „ in Gelatine	593	550	106.2
Eosin in Wasser	543	518	110.5
„ in Gelatine	550	522	112.1
Fluorescein in Wasser	517	495	111.2
„ „ in Gelatine	519	494	114.4
Uranglas	535	497	143.0

in welcher die Buchstaben die gleiche Bedeutung haben wie früher in § 738.

Aus der nahen Uebereinstimmung der für beide Arten von Lösungen gefundenen Zahlen schliesst Schmidt, dass man in beiden Fällen ein gleich schnelles Abklingen erwarten müsse, falls die Dämpfung des Fluorescenzlichtes, definirt nach der Lommelschen Auffassung, mit der Dämpfung des Phosphorescenzlichtes identisch sei, das noch 1/2—1 sec. nach Aufhören der Belichtung sichtbar war. Da sich ein Einfluss des Lösungsmittels stärker in der Aenderung der Intensität der Luminescenz als in derjenigen der Zusammensetzung des Luminescenzlichtes äussere, so liege es nahe, anzunehmen, dass die von Lommel angenommene Dämpfung nur von Vorgängen innerhalb der Molecüle herrühre und nicht von Vorgängen intermolecularer Art wie die Dämpfung des Phosphorescenzlichtes. Damit verlässt Schmidt wieder den zum Zweck der Prüfung der Theorie eingenommenen Standpunct.

Ich habe diesen letzten Punct besonders ausführlich wiedergegeben, weil die Beobachtungen Schmidts über die Dämpfung mehrfach als Argument gegen die Theorie Lommels verwendet worden sind. Wie jedoch Schmidt selbst schon hervorhebt, ist dieser Punct keineswegs gegen Lommel beweisend, da es sich offenbar um ganz verschiedene Vorgänge handelt. Um so schwerer wiegt der unter 1. angeführte Grund. Da die Beobachtungen über die Absorptionsspectra auch durch die neueren Messungen bestätigt werden, so kann man sagen, dass in diesem Puncte die Theorie Lommels entscheidend widerlegt wird.

Ungefähr gleichzeitig mit G. C. Schmidt hat Donath[1]) bei der Untersuchung ultrarother Absorptionsspectren von Uranin, Eosin, Fluorescein, Aes-

1) B. Donath, Bolometrische Untersuchungen über Absorptionsspectra fluorescirender Substanzen und ätherischer Oele. Wiedem. Ann. **38**. p. 606—662 (1896).

culin und Chlorophyll vergebens nach Absorptionsstreifen gesucht, die der Lommelschen Theorie entsprechen würden.

742. Wie schon Eingangs bemerkt, wird die Lommelsche Theorie jetzt wohl einstimmig abgelehnt und mit Recht. Schmidt hebt aber zutreffend hervor, dass sie trotzdem manche Ideen enthält, die sich später, wenn auch in anderem Zusammenhange, als fruchtbar erwiesen haben. Auch zeigt der Lommelsche Versuch schlagend, dass man mit der Annahme von Resonanzvorgängen allein die Fluorescenz nicht erklären kann, vielmehr irgend welche andere Vorstellungen zu Hülfe nehmen muss.

E. Wiedemann hat dies zuerst gethan.[1]) Die von ihm und Schmidt[2]) aufgestellte Theorie ist bereits bei den Phosphorescenzerscheinungen in § 562 ausführlich besprochen worden, so dass ich mich hier kürzer fassen kann. Das Characteristische der neuen Theorie ist die Annahme mehrerer Zustände für die fluorescirenden Molecüle, ferner die Aufstellung des Begriffes des Leuchtenergiegehaltes und endlich die Anwendung thermodynamischer Betrachtungen auf die Luminescenzerscheinungen. Ich bespreche zunächst den ersten Punct. Für die Fluorescenz nehmen Wiedemann und Schmidt an, dass verschiedene Ursachen das Leuchten bedingen können, je nachdem bei der Belichtung die Moleceln zersetzt werden oder nicht. Der letztgenannte Fall soll bei fluorescirenden Dämpfen zutreffen. Hier soll die electrische Verschiebungsenergie, die von den einfallenden Lichtwellen geliefert wird, sich unmittelbar in Schwingungsenergie der Moleceln umsetzen. Es würde sich also nach Wiedemann und Schmidt bei der Fluorescenz der Dämpfe um einen ähnlichen Vorgang handeln, wie ihn Lommel voraussetzt. Nur unterscheiden Wiedemann und Schmidt zwischen den Schwingungen der „Aetherhüllen" der Molecel, resp. den Valenzladungen, die durch das einfallende Licht erregt werden sollen, und denjenigen des Molecüls selbst, die stark gedämpft sind und das Fluorescenzlicht hervorbringen.

Eine zweite Möglichkeit, die sich schon mehr einer Zersetzung der absorbirenden Molecüle nähert, sehen Wiedemann und Schmidt in dem Auftreten von Verschiebungen der Atome innerhalb der Molecüle oder einzelner Gruppen des Molecüls, die Wiedemann „lucigene Atomcomplexe" nennt. Je nach der Grösse dieser Verschiebung soll die Rückkehr der Atome mit verschiedener Geschwindigkeit unter Lichtentwicklung erfolgen. Als „Verschiebungsluminescenz" der geschilderten Art müsse man die Fluorescenz der Platindoppelsalze, der Uransalze und der Chininsalze ansprechen, da sie bei tiefen Temperaturen in Phosphorescenz übergehe.

Findet unter dem Einfluss des absorbirten Lichtes eine Zersetzung statt,

---

1) E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37**. p. 177—248 (1889). — Dazu Phil. Mag. (5) **28**. p. 149—163, 248—267, 376—399 (1899).

2) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ueber Luminescenz. Wiedem. Ann. **54**. p. 604—625 (1895). — Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wiedem. Ann. **56**. p. 201—254 (1895).

so hat man Leuchten infolge von chemischen Umlagerungen. Bei der Fluorescenz entsteht dabei aus dem Körper A ein Körper B, der sich weiterhin in A zurückverwandelt. Das Fluorescenzlicht wird entweder bei der Umwandlung von A in B, oder bei der Rückverwandlung von B in A erregt. Die Zersetzung kann entweder in einer chemischen Zersetzung im gewöhnlichen Sinne, oder in einer Umlagerung innerhalb des Molecüls oder in einer Ionisirung bestehen, bei welcher die freiwerdenden Ionen unter Umständen mit dem umgebenden Medium reagiren. Hieraus ist auch der Einfluss des Lösungsmittels zu erklären, das in doppelter Weise wirkt, einmal, indem es die Dämpfung der schwingenden Molecüle, resp. Ionen beeinflusst, dann aber auch, indem es Verbindungen mit der fluorescirenden Substanz eingeht, die verschieden stark luminesciren.

Die von Wiedemann und Schmidt entwickelten Vorstellungen sind vielfach von anderen aufgenommen und unter Benutzung anderer Bezeichnungen modificirt worden. So sind z. B. die „Luminophore" Kauffmanns[1]) den „lucigenen Complexen" Wiedemanns, die Auffassung von den oscillirenden Valenzen resp. Bindungen bei Baly[2]) der „Verschiebungsluminescenz" Wiedemanns, die Hewittsche Theorie von dem Wechsel zwischen tautomeren Formen[3]) sowie die Annahme Armstrongs[4]) von oscillirenden Structuränderungen der Auffassung von der Umwandlung zweier Körper bei Wiedemann aufs Engste verwandt. Für weitere Bemerkungen über die Natur der Fluorescenz im Zusammenhang mit der chemischen Constitution sehe man den Abschnitt (*p*) *p.* 1052f.

Die Theorie Roloffs[5]) geht nicht prinzipiell über diejenige Wiedemanns und Schmidts hinaus. Sie setzt an Stelle der verschiedenen Zustände A und B die Polymerisation. Das gleiche gilt von den Ausführungen Burkes[6]) und anderer.

743. In sehr wesentlicher Weise hat dagegen W. Voigt[7]) die Idee des Auftretens zweier Modificationen einer fluorescirenden Substanz ausgestaltet und in seiner Theorie der Fluorescenz verwendet, die zugleich das aufnimmt, was an der Theorie Lommels brauchbar ist. Da diese Theorie zugleich die vollständigste bisher aufgestellte ist, so soll sie ausführlich wiedergegeben werden.

Voigt geht davon aus, dass es gegenwärtig noch nicht möglich sei,

---

1) Vergl. § 730.
2) Vergl. § 733.
3) Vergl. § 729.
4) Vergl. § 726.
5) M. Roloff, Ueber Lichtwirkungen. Zs. physic. Chem. **26**. p. 337—361 (1898).
6) J. B. Burke, On luminosity and the kinetic theory. Rep. Brit. Ass. 1902, p. 549.
7) W. Voigt, Zur Theorie der Fluorescenzerscheinungen. Arch. Néerl. Sc. Soc. Holl. (2) **6**. p. 352—366 (1901). — Vergl. auch: Fluorescenz und kinetische Theorie. Gött. Nachr. p. 184—185 (1896) und J. D. Everett, On dynamical illustrations of certain optical phenomena. Phil. Mag. (5) **46**. p. 327—343 (1898).

eine Theorie des Fluorescenzvorganges zu geben, die die intramolecularen Schwingungen der einzelnen Electronen berechne. Man müsse sich damit begnügen, gewisse allgemeine Züge der Erscheinungen durch ein, wenn auch analytisch nicht fassbares Bild wiederzugeben und sich dann auf die Dispersionsgleichungen der Electronentheorie stützen, an denen man Erweiterungen anbringen kann, die einerseits gewisse Fluorescenzerscheinungen wiedergeben, andererseits sich mit Hülfe des erstgenannten Bildes deuten lassen.

Es handelt sich zunächst darum, festzustellen, welches die Züge dieses Bildes sein müssen. Voigt bezeichnet als Fundamentaleigenschaften der Fluorescenzvorgänge:

1. Die erregten Fluorescenzschwingungen sind freie, incohärente Schwingungen. Ihre Phase ist nicht oder zum mindesten nicht ausschliesslich durch die Phase des erregenden Lichtes bestimmt. Die Farbe des erregten Lichtes ist zwar nicht ganz unabhängig von der des erregenden, indess ist die Abhängigkeit nur eine indirecte.

2. Dass alle Umstände, welche die Zahl der freien Ionen vergrössern oder verkleinern, auch die Fluorescenz verstärken oder schwächen.

3. Dass die Fluorescenzschwingungen relativ wenig gedämpft sind.

4. Dass die Krystalle die in § 722ff. geschilderten Eigenschaften besitzen.

5. Dass in gewissen Fällen die Absorption eines fluorescirenden Körpers während der Fluorescenz gesteigert ist.

Von diesen Voraussetzungen wird diejenige unter (1) bereits durch die ältesten Beobachtungen bewiesen, durch die ein Selbstleuchten constatirt wurde, die Incohärenz besonders noch durch den Versuch in § 661. Man muss sie daher als allgemein zutreffend bezeichnen. Anders steht es mit (2), (3), und (5). (Man vergl. die §§ 683ff.); allein diese Punkte spielen eine weniger wichtige Rolle als (1).

Voigt macht nun, wie Wiedemann und Schmidt, die Annahme, dass die Fluorescenzschwingungen nicht durch die Erregerwelle erhalten, sondern nur durch sie ausgelöst werden. Es fragt sich weiter, welcher Art der ausgelöste Vorgang sein könne. Hier lassen sich nun die verschiedensten Bilder benutzen. Voigt berücksichtigt, ähnlich wie Wiedemann (Fall 3), drei unter ihnen. Man kann zuerst annehmen, dass das einfallende Licht einen chemischen Vorgang auslöse, dass also ein Fall von Emission vorliege, der direct mit der Lichtfortpflanzung nichts zu thun habe. Gegen eine solche Annahme spricht jedoch einigermaassen die theilweise Gültigkeit der Stokesschen Regel, ferner die Proportionalität zwischen dem erregenden und dem erregten Lichte; ausserdem würde diese Theorie keine exactere Fassung gestatten.

Oder man könnte analog Wiedemann und Schmidt (Fall 1) annehmen dass die negativen Electronen durch das erregende Licht in Schwingungen versetzt werden und diese dann den mit ihnen verbundenen positiven Electronen grosser Masse etwa durch Stösse mittheilen, die nun ihrerseits auf die

negativen Electronen zurückwirken und diese zu neuen Schwingungen anregen. Modificationen dieser Hypothese würden die folgenden sein: Die negativen Electronen werden durch das einfallende Licht zu Schwingungen erregt; dabei tritt sozusagen ein photoelectrischer Effect ein, d. h. es werden einzelne Electronen ausgetrieben; während der Zerlegung resp. während der Vereinigung wird das Fluorescenzlicht ausgesendet.

Voigt hält jedoch eine dritte Vorstellung für empfehlenswerther. Er denkt sich, ähnlich wie es Wiedemann zuerst für die Phosphorescenzerscheinungen ausgeführt hat[1]), dass die Molecüle eines fluorescirenden Körpers etwa wie die Molecüle eines in theilweiser Dissociation begriffenen Gases, in zwei oder mehr verschiedenen Zuständen sich befinden, die im dynamischen Gleichgewicht stehen und sich nur durch die Electronenconfiguration unterscheiden. Nehmen wir nur zwei Zustände A, B an, so würden in der Zeiteinheit gleich viele Uebergänge $A - B$ und $B - A$ stattfinden. Der Zustand A besitze die Periode τ_0, der Zustand B die Periode τ. Fällt Licht von der Periode τ_0 ein, so schwingt A mit der Periode τ_0 mit. Nun verwandelt sich A plötzlich in B; dann führt dieses anfangs freie Schwingungen von der Periode τ aus, die gedämpft sind und daher in ein Stück eines continuirlichen Spectrums (Bande zweiter Art) zerlegt werden können. Die Umwandlungen erfolgen incohärent, also ist auch das Gesammtlicht incohärent. Die Annahme mehrerer Electronenarten erklärt complicirtere Fluorescenzspectra.

Da aus dieser Hypothese jedoch bei der Gleichberechtigung der Uebergänge $A - B$, $B - A$ das Vorhandensein von zwei Absorptionsstreifen und von zwei Fluorescenzstreifen folgen würde, so muss zur Erklärung der Thatsachen noch einer dieser Streifen beseitigt werden. Voigt thut dies, indem er annimmt, dass der eine der beiden Zustände, mit der grösseren Periode B, eine sehr viel kleinere Dämpfung erleide, als A. In diesem Falle sei die Absorption bei B klein gegen A, und umgekehrt sei die Emission von A klein gegen die von B; die letztere Emission sei ausserdem wegen der stärkeren Dämpfung über einen grösseren Spectralbereich zu vertheilen. Dies passe zu der Voraussetzung (3).

Auch das an zweiter Stelle genannte Bild lässt eine ähnliche Behandlung zu.

Erweitert man noch die Annahme, dass die Umwandlung von A nach B, resp. B nach A spontan erfolge, durch die Hypothese, dass das Licht selbst den Uebergang beschleunigen könne, so lässt sich auch die Voraussetzung (5) und (2) verstehen. Auch folgt die Stokessche Regel, wenn man voraussetzt, dass $\tau > \tau_0$ sei.

Nachdem so die Grundzüge eines mechanischen Bildes der Fluorescenzvorgänge festgestellt sind, nimmt Voigt an den Dispersionsgleichungen die bereits erwähnten Erweiterungen vor, die sich als das Resultat der nicht direkt einer analytischen Behandlung zugänglichen molecularen Vorgänge

1) Man vergl. diesen Band Kap. V § 562.

deuten lassen. Er legt dabei die Dispersionsgleichungen für Krystalle mit drei aufeinander normalen optischen Symmetrieebenen zu Grunde, die eine beliebige Zahl von Electronengattungen enthalten.

Wenn nun auch durch die Beobachtungen von Sohncke, Schmidt[1]) u. a. Erscheinungen festgestellt sind, die eine Ausdehnung der Theorie auf Krystalle wünschenswerth machen, und wenn auch ein Theil der von den genannten Beobachtern festgestellten Thatsachen sich aus den Endformeln Voigts ableiten lässt, so wollen wir uns hier doch damit begnügen, den Voigtschen Ansatz für eine Electronenart und für isotrope Körper wiederzugeben, da spezielle Anwendungen der Voigtschen Theorie bisher nicht gemacht worden sind.

Voigt knüpft an eine frühere Untersuchung über das Emissionsvermögen einer ebenen Platte an.[2]) Es war dort angenommen worden, dass die leuchtende Substanz die Form einer planparallelen Platte besitze, die in eine grosse Zahl dünner und gleich dicker Schichten zerfällt, deren Erregungen unter sich incohärent sind, in jeder einzelnen Schicht jedoch cohärent, und die also in Richtung ihrer Normalen ebene Wellen aussenden. Auch von den absorbirten Wellenzügen war angenommen worden, dass sie aus incohärenten, sich aneinander anschliessenden Theilen bestehen, so dass die an der Vorder- und Hinterfläche der Platte reflectirten Strahlen nicht mit einander interferiren. Da sich nach dem z. B. von Stoney[3]) bewiesenen Satze jede incohärent von Ort zu Ort variirende Erregung in ein derartiges System von unendlich vielen cohärenten Erregungen in parallelen Ebenen zurückführen lässt, so bietet sich die Möglichkeit eines Ansatzes für die von den Volumelementen ausgehenden Erregungen. Dieser war in der erwähnten Arbeit von Voigt dadurch gewonnen worden, dass Voigt zu den Dispersionsgleichungen gewisse die Erregung darstellende Vectorgrössen zugefügt hatte. Es hatte sich dann freilich ergeben, dass das Kirchhoffsche Gesetz nicht streng, sondern nur angenähert mit einem derartigen Ansatz in Einklang zu bringen ist. Das Verhältniss Emission: Absorption war noch von der Dicke der strahlenden Schicht abhängig. Da der Einfluss der Dicke jedoch nicht gross war, so kann man sagen, dass eine angenäherte Darstellung der Thatsachen stattfand.

Denselben Ausgangspunkt benutzt Voigt nunmehr auch zur Darstellung der Fluorescenzerscheinungen. Bezeichnet X die Componente der electrischen Kraft parallel der x-Achse, $\mathfrak{X}$ die electrische Polarisation in derselben Richtung und ξ den Antheil, der auf die vorhandenen Electronen kommt, so

1) Vergl. § 722 ff.

2) W. Voigt, Ueber die Proportionalität von Emissions- und Absorptionsvermögen. Wiedem. Ann. **67**. p. 366—387 (1899).

3) J. Stoney, On the generality of a new theorem. Phil. Mag. (5) **43**. p. 139—142 (1897). — Discussion of a new theorem in wave propagation. Phil. Mag. (4) **43**. p. 273—280 (1897). — Dazu ib. p. 368—377 und Th. Preston, ib. p. 281—285 (1897).

lauten die Dispersionsgleichungen für ebene Wellen [1]), die parallel der x-Achse schwingen und in der Richtung der z-Achse fortschreiten.

$$\xi + a\frac{d\xi}{dt} + b\frac{d^2\xi}{dt^2} = cX \tag{1}$$

$$\mathfrak{X} = X + \xi \tag{2}$$

$$\frac{d^2\mathfrak{X}}{dt^2} = v^2\frac{d^2\mathfrak{X}}{dz^2}, \tag{3}$$

wo v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im leeren Raum und a, b, c Constanten bedeuten, die man in bekannter Weise auf die Ladung und Masse der Electronen beziehen kann. Wenn $|\xi|$ den Mittelwerth der Grösse ξ bezeichnet, so ist, wie Voigt beweist [2]), die pro Zeit- und Volumeinheit bei einer periodischen Schwingung von den Electronen absorbirte Energie bis auf den Factor $\frac{1}{4\pi}$ gleich

$$E = \frac{a}{c}|\xi|^2. \tag{4}$$

Um nun die Erregung durch die freien Schwingungen (Fluorescenz) der Electronen auszudrücken, fügt Voigt zur rechten Seite von (1) noch ein Zusatzglied. Die Gleichung lautet nun

$$\xi + a\frac{d\xi}{dt} + b\frac{d^2\xi}{dt^2} = c\left(X + F\cos\frac{t-\delta}{\vartheta}\right). \tag{5}$$

Hier bedeutet F einen von der Stärke der Erregung des Fluorescenzlichtes, also von der absorbirten Energie abhängigen Factor, der die Amplitude des Fluorescenzlichtes im Volumelement darstellt. Wir können also F gleich einer Function $\Phi(E)$ setzen. Da im Allgemeinen die Fluorescenz der Intensität des erregenden Lichtes proportional ist, so kann man $F = rE$ setzen. Doch genügt dies nicht, wenn die Stokessche Regel gilt, da ja dann $r = o$ sein muss, wenn die Wellenlänge des erregenden Lichtes grösser ist, als die des erregten. Weiter bedeutet in der obigen Gleichung ϑ die dem zweiten, fluorescirenden Zustand zukommende einzige [3]) Eigenperiode, bis auf den Factor 2π, so dass $\vartheta = 2\pi\tau$, wo τ die Eigenperiode selbst ist; δ bezeichnet eine unregelmässig mit Zeit und Ort wechselnde Phasenconstante.

Somit ist die mittlere Abnahme der Strahlungsenergie pro Volumeinheit und Secunde

$$-4\pi\frac{dE}{dt} = \frac{a}{c}|\xi|^2 - F\xi\cos\frac{t-\delta}{\vartheta}. \tag{6}$$

Damit der Werth positiv sei, also eine Ausstrahlung stattfindet, muss ferner noch eine bestimmte Beziehung zwischen der Phase des erregten und der des erregenden Lichtes stattfinden. Ist das Licht nicht einfarbig, so ist ξ als

---

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl. Leipzig 1906, bei Hirzel, p. 364. Man vergl. Kap. IV. dieses Bandes.

2) W. Voigt, Weiteres zur Theorie des Zeemaneffectes. Wiedem. Ann. 68. p. 352—364 (1899).

3) In Wirklichkeit giebt es deren meist mehrere.

Summe von Gliedern mit verschiedenen Perioden aufzufassen; zu dem zweiten Gliede rechts liefern dagegen nur solche Glieder Beiträge, deren Perioden gleich ϑ sind.

Da stets nur ein Bruchtheil des absorbirten Lichtes in Fluorescenzlicht verwandelt wird, so kann man die Gleichungen durch successive Annäherung auflösen. Man erhält die erste Annäherung, indem man den Werth von ξ einsetzt, der nur der Erregerwelle entspricht. In complexer Form schreiben wir

$$X = X_0 e^{-it/\vartheta_0}, \quad \xi = \xi_0 e^{-it/\vartheta_0}, \tag{7}$$

wo X_0 und ξ_0 die complexen Amplituden, $\tau_0 = 2\pi\vartheta_0$ die Periode des erregenden Lichtes bezeichnet. Setzt man die Gleichung (1) ein, so findet man, da nun

$$\frac{d}{dt} = -\frac{i}{\vartheta_0}, \quad \frac{d^2}{dt} = -\frac{1}{\vartheta_0^2},$$

$$\xi(\vartheta_0^2 - b - ia\vartheta_0) = c\vartheta_0^2 X. \tag{8}$$

Würde man für X und ξ die complex conjugirten Werthe X' und ξ' gesetzt haben, so hätte man erhalten

$$\xi'(\vartheta_0^2 - b + ia\vartheta_0) = c\vartheta_0^2 X'.$$

Die Multiplication beider Ausdrücke ergiebt

$$\xi\xi'\left[(\vartheta_0^2 - b)^2 + a^2\vartheta_0^2\right] = c^2\vartheta_0^4 XX'.$$

Die Producte XX' und $\xi\xi'$ sind aber gleich den Quadraten der absoluten Beträge der Grössen ξ und X, also gleich den Quadraten ihrer reellen Amplituden. Schreiben wir für diese p und P, so ergiebt sich

$$p^2\left[(\vartheta_0^2 - b)^2 + a^2\vartheta_0^2\right] = c^2\vartheta_0^4 P^2. \tag{10}$$

Nun zeigt aber die Dispersionstheorie [1]), dass für den Brechungsexponenten und Absorptionscoenfficienten allgemein die Gleichung gilt

$$2n\,k = \frac{ac\vartheta^3}{(\vartheta^2 - b)^2 + a\,\vartheta} \tag{11}$$

Also ist, wenn wir n_0 k_0 und ϑ_0 einsetzen,

$$p^2 = 2n_0^2 k_0 \vartheta_0 \frac{c}{a} P^2 \tag{12}$$

Nun ist der Mittelwerth des Quadrates der Geschwindigkeit von ξ gleich $\frac{p^2}{2\vartheta_0^2}$; setzt man dies ein, so wird

$$E = n_0^2\,k_0 \frac{P^2}{\vartheta_0}$$

und

$$\vartheta_0 F^2 = n_0^2\,k_0\,P^2. \tag{13}$$

---

1) Vergl. diesen Band Kap. IV.

Diese Formel zeigt zunächst, dass nur absorbirte Wellen, d. h. solche, für welche k_0 nicht gleich Null ist, Fluorescenz erregen, und dass das Maximum der Fluorescenz nahezu mit demjenigen der Erregung zusammenfällt.

Jetzt werde angenommen, die Erregung finde in dem zunächst unbegrenzt gedachten Medium in parallelen Ebenen $z =$ const. cohärent statt, und die electrische Kraft sei gegeben durch

$$X = U e^{it/\vartheta}; \; \mathfrak{X} = \mathfrak{U} e^{it/\vartheta}; \; \xi = \mathfrak{x} e^{it/\vartheta}$$

wo U, $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{x}$ beliebige complexe Functionen von z, und ϑ die Periode des Fluorescenzlichtes bedeuten. Die Gl. (5) schreiben wir etwas allgemeiner

$$\xi + a \frac{d\xi}{dt} + b \frac{d^2\xi}{dt^2} = c(X + \Psi) \tag{14}$$

wo wir für Ψ den complexen Ausdruck $Fe^{it/\vartheta}$ setzen. Dann folgt aus (14)

$$\mathfrak{x}\Theta - c\vartheta^2 U = c\vartheta^2 F,$$

wenn zur Abkürzung

$$\vartheta^2 + ia\vartheta - b = \Theta$$

gesetzt wird. Aus (2) folgt

$$\mathfrak{U} = U\left(1 + \vartheta^2 \frac{c}{\Theta}\right) + c\vartheta^2 \frac{F}{\Theta}. \tag{15}$$

Nun zeigt die Dispersionstheorie [1]), dass

$$n^2(1 - i^2) = 1 + \frac{\vartheta^2 c}{\Theta} = \left(\frac{v}{o}\right)^2, \tag{16}$$

wo $n = \frac{v}{\omega}$ den Brechungsindex, k, den Absorptionsindex, ω die reelle Fortpflanzungsgeschwindigkeit, $\frac{1}{o} = \frac{1 - ik}{\omega}$ die complexe Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet, und die übrigen Grössen die gleiche Bedeutung haben, wie bisher. Setzt man (16) in (15) ein, so wird dies

$$\mathfrak{U} = U\left(\frac{v}{o}\right)^2 + c\,\vartheta^2 \frac{F}{\Theta}, \tag{17}$$

und die Gl. (1) lautet

$$\frac{\mathfrak{U}v^2}{\vartheta^2 o^2} + c\frac{F}{\Theta} + v^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{U}}{\partial z^2} = 0. \tag{18}$$

Schreibt man weiter S für $c\frac{F}{\Theta}$, und bedeutet S_ζ den Werth von S für einen bestimmten Werth des Argumentes ζ, so lautet das vollständige Integral der Differentialgleichung (18)

$$\begin{aligned}\mathfrak{U} &= e^{+iz/o\vartheta}\left(C_1 + \frac{io\vartheta}{2v^2}\int\limits_{(z)} S_\zeta\, e^{-i\zeta/o\vartheta}\, d\zeta\right) \\ &+ e^{-iz/o\vartheta}\left(C_2 - \frac{io\vartheta}{2v^2}\int\limits_{(z)} S_\zeta\, e^{+i\zeta\, o\vartheta}\, d\zeta\right),\end{aligned} \tag{19}$$

wo C_1 und C_2 je eine complexe Constante bedeuten.

1) Man sehe z. B. P. Drude, Lehrbuch der Optik, zweite Aufl. Lehrbuch 1906 p. 368. Formel (18) — Dieser Bd. Kap. IV.

Die gesammte in jeder Ebene $z = $ const. stattfindende Schwingung stellt sich demnach dar als die Superposition zweier gewöhnlicher, in positiver und negativer Richtung fortschreitender Wellen und zweier Wellensysteme, die von einem Systeme unendlich dünner leuchtender Schichten ausgehen. Jede dieser Schichten von der Dicke $d\zeta$ an der Stelle $z = \zeta$ sendet nach der negativen Richtung eine Schwingung aus, deren complexe Amplitude lautet

$$\mathfrak{u}_1 = \frac{io\vartheta}{2v^2} S_\zeta \, e^{-i(z-\zeta)/o\vartheta} \, d\zeta,$$

und nach der positiven

$$\mathfrak{u}_2 = -\frac{io\vartheta}{2v^2} S_\zeta \, e^{i(z-\zeta)/o\vartheta} \, d\zeta.$$

Das Quadrat der reellen Amplitude erhalten wir wieder, indem wir z. B. $\mathfrak{u}_2$ mit dem complex conjugirten Werthe multipliciren. Wenn wir dann für S_ζ seinen Werth einsetzen und conjugirt complexe Grössen durch ein zugefügtes ' kennzeichnen, so ergiebt sich

$$u^2 = \mathfrak{u}_2 \mathfrak{u}_2' = \frac{oo' \vartheta^2 c^2 F^2}{4 v^4 \Theta\Theta} \, e^{-i(z-\zeta)\left\{\frac{1}{o\vartheta} - \frac{1}{o'\vartheta}\right\}} (d\zeta)^2.$$

Nun zeigt (16), dass

$$\frac{v^2}{oo'} = n^2(1+k^2), \quad \frac{v}{o'} - \frac{v}{o} = 2\,in\,k, \quad \frac{v}{o'} + \frac{v}{o} = 2n.$$

Benutzt man somit nochmals (11), dessen Nenner rechter Hand gleich $\Theta\Theta'$ ist, so wird

$$u^2 = \frac{n^4 k (1+k^2) c F^2}{2 v^2 \vartheta a} \, e^{-2nk(z-\zeta)/v\vartheta} (d\zeta).$$

Wir wollen jetzt den früher (13) für F^2 gefundenen Werth einsetzen. Dann ist

$$u^2 = \frac{n^4 k (1+k^2) n_0^2 k_0 c r P^2}{2 v^2 \vartheta\vartheta_0 a} \, e^{-2nk(z-\zeta)/v\vartheta} (d\zeta)^2. \tag{20}$$

Den ersten Factor kann man als die auf die Volumeinheit bezogene Strahlungsintensität des Fluorescenzlichtes bezeichnen. Man kann ihn abgekürzt schreiben

$$\varrho \frac{n_0^2 k_0}{\vartheta_0} P^2.$$

Alsdann bedeutet P^2 die Intensität der erregenden Welle von der Periode $\tau_0 = 2\pi\vartheta_0$ oder richtiger die Energie derselben; ϱ ist eine für die fluorescirende Electronenart von der Periode $\tau = 2\pi\vartheta$ characteristische Constante; n und k sind die dem fluorescirenden Medium für die Perioden τ_0 resp. τ zukommenden Brechungs- und Absorptionscoefficienten.

Voigt weist auf die Bedeutung der Unterscheidung zwischen der Auffassung von P^2 als Intensitäts- und als Energiemaass hin, da sehr wohl das Energiemaximum eines Absorptions- oder Fluorescenzstreifens bei einer anderen Wellenlänge liegen kann als das vom Auge wahrgenommene Intensitätsmaximum oder Minimum. Da die Lage der Maxima oder Minima fast

ausschliesslich mit dem Auge bestimmt worden ist, so wäre es nicht unmöglich, dass in manchen Fällen die Abweichungen zwischen der Lage des Absorptionsmaximums und dem Maximum der fluorescenzerregenden Wirkung nur scheinbare sind.

Es mag noch hervorgehoben werden, dass die Formel (20), die das Resultat der Rechnung darstellt, nur gilt, wenn die Strecke $z - \zeta$ innerhalb des fluorescirenden Maximums liegt und wenn man annimmt, dass dessen optisches Verhalten, insbesondere auch die Absorption, durch die Fluorescenz nicht beeinflusst wird. Geschieht dies dennoch (vergl. § 667 f.), so sind gewisse Modificationen der Rechnung anzubringen, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Ferner liefert die Theorie nur eine Periode für das Fluorescenzlicht, das jeder Electronengattung zukommt. Um daraus die continuirlichen Fluorescenzbanden abzuleiten, die man thatsächlich beobachtet, muss man noch von der Zerlegung der gedämpften Schwingungen nach dem Fourierschen Satze Gebrauch machen.

Voigt selbst bezeichnet seine Theorie zunächst als einen Versuch, ein Bild der Fluorescenzvorgänge aufzustellen, da zu einer wirklich befriedigenden Theorie unsere gegenwärtigen Kenntnisse von den intramolecularen Vorgängen noch nicht genügten. Da dieser Versuch jedoch bisher der einzige geblieben ist, der nicht auf unüberwindliche Schwierigkeiten stösst, und der thatsächliche gewisse allgemeine Eigenthümlichkeiten der Fluorescenzerscheinungen richtig wiedergiebt, so wird es gut sein, die wesentlichen Voraussetzungen und das Endresultat nochmals kurz gegenüber zu stellen:

1. Es sind durchweg nur Electronenschwingungen berücksichtigt. Der enge Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution macht es wahrscheinlich, dass auch die ponderable Materie bei den Fluorescenzvorgängen direct betheiligt ist. Wie Voigt selbst bereits hervorgehoben hat, wäre also eine Ausarbeitung der Theorie für ponderable Theile mit in Vergleich zu ziehen.

2. Die Vorstellung von dem Wechsel zwischen einem absorbirenden und fluorescirenden Zustande gestattet eine so mannigfaltige Specialisirung, dass kein Hinderniss besteht, sie in die verschiedensten chemischen oder physicalischen Hypothesen aufzunehmen. Sie gestattet zugleich den Anschluss an die Phosphorescenzvorgänge.

3. Die Ableitung des Bandencharacters der Fluorescenzspectra muss in der zuerst von Lommel vorgeschlagenen Weise geschehen. Ueber Bedenken dagegen vergl. § 738.

4. Bei der Einführung der Erregung in Volumelementen in die Dispersionsgleichungen wird eine Vorstellung benutzt, die, wie die frühere Untersuchung Voigts über das Kirchhoffsche Gesetz gezeigt hat, nur unter gewissen Voraussetzungen angenähert richtige Resultate ergiebt.

5. Die Erweiterung der Dispersionsgleichungen stellt dar: Die Auslösung von Fluorescenzschwingungen durch absorbirtes Licht, die Abhängig-

keit der Fluorescenz von gleichzeitiger Absorption, die Proportionalität zwischen Fluorescenz und Absorption, und sie giebt einen Ausdruck für die Strahlungsenergie des Fluorescenzlichtes pro Volumeinheit, der dieselbe in Beziehung setzt zu den optischen Constanten des Mediums und vielleicht eine experimentelle Prüfung gestattet. Endlich werden die Eigenschaften fluorescirender Krystalle qualitativ richtig wiedergegeben.

744. Im Eingange des § 742 ist bereits bemerkt worden, dass Wiedemann als erster die Energieumwandlungen bei den Fluorescenzvorgängen genauer betrachtet hat.[1] Bei der Fluorescenz wird der Körper dauernd erregt. Es stellt sich in kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen der zugeführten und der abgegebenen Energie ein. Nennt man die Intensität des Fluorescenzlichtes i, so ist zunächst allgemein die Intensitätsänderung gleich der Differenz der durch das eingestrahlte Licht bewirkten Intensitätssteigerung und der durch die Strahlung und die Dämpfung der schwingenden Theile bewirkten Intensitätsabnahme. Die erstere ist proportional der Intensität des einfallenden Lichtes, kann also gleich $A \,.\, I \,.\, dt$ gesetzt werden, wo A den reciproken Wert der Zeit bedeutet, die nöthig ist, um bei der einfallenden Intensität 1 die Fluorescenzintensität 1 zu erregen. Die Abnahme kann proportional der zur Zeit t bestehenden erregten Intensität, also gleich $b.\, i.\, dt$ gesetzt werden, wo b den reciproken Wert der Zeit bedeutet, in welcher die Intensitätseinheit abgegeben wird, wenn man den strahlenden Körper auf der Helligkeit 1 hält; b bedeutet also, freilich in anderem Sinne, wie bei Lommel, die Dämpfungsconstante. Somit ist

$$di = (AI - bi)\, dt.$$

Hieraus ergiebt sich, wenn C eine Constante bedeutet,

$$i = \frac{1}{b}\left(a\, I - Ce^{-bt}\right)$$

oder, wenn für $t = o$ auch $i = o$ ist,

$$i = \frac{AI}{b}\left(1 - e^{-bt}\right),$$

da nun $C = AI$ wird. Für verschiedene Wellenlängen und Lösungsmittel ist b verschieden. Die Intensität für den Gleichgewichtszustand, der bei Fluorescenzerscheinungen stets in bisher unmessbar kurzer Zeit eintritt, wird erhalten, indem man in der letzten Gleichung $di/dt = o$ resp. $t = \infty$ setzt. Man erhält so, wie auch unmittelbar aus den Voraussetzungen der Rechnung zu ersehen ist,

$$i_F = \frac{AI}{b}.$$

---

1) E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37**. p. 177—248 (1889). — Die Fluorescenzerscheinungen sind hier im engsten Sinne verstanden. Ueber die älteren Berechnungen Becquerels für messbar abklingende Körper vergl. Kap. V § 473 p. 713ff. dieses Bd.

Wiedemann nimmt an, dass die Grösse b ausser von der inneren Reibung in den Molecülen und von der Strahlung noch von der gegenseitigen Einwirkung der verschiedenen Molecüle abhängig sei und zwar hauptsächlich von der Reibung der gleichartigen Molecüle unter sich. Die Steigerung der Intensität des Fluorescenzlichtes bei gelatinösen Lösungen soll daher darauf zurückzuführen sein, dass in diesen die leuchtenden Molecüle weniger häufig unter sich zusammenstossen. In verschiedenen Lösungsmitteln sollen sich die Dämpfungsverhältnisse infolge von Hydratbildungen und anderen zunächst unübersehbaren secundären Einwirkungen ändern und so unter Umständen das Verschwinden der Fluorescenz erklären.

Auch den Leuchtenergiegehalt, d. h. den nach Aufhören der Anregung abgegebenen Betrag an strahlender Energie, berechnet Wiedemann, indem er, ähnlich wie früher Becquerel[1]), die abgegebene Energie

$$di = -b\,i\,dt$$

von $t = o$ bis $t = \infty$ integriert und erhält:

$$L = \int_o^\infty i\,dt = \int_o^\infty i_0\,e^{-bt} = \frac{i_0}{b}\,.$$

745. Knoblauch hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dass diese Betrachtungen einen Widerspruch enthalten[2]), denn bei Körpern, die stark fluoresciren, muss b erhebliche Werthe haben, wie die Schnelligkeit des Abklingens zeigt. Dann aber würde auch die Intensität des Fluorescenzlichtes, d. h. nach Wiedemann

$$I_F = \frac{Ai}{b}$$

sehr klein werden.

Knoblauch modificirt daher die Rechnung, indem er b in zwei Stücke $b_1 + b_2$ zerlegt; b_1 bezeichnet die Energieabnahme durch Ausstrahlung, b_2 diejenige durch Dämpfung. Die letztere kann wieder die verschiedensten Ursachen haben. Es ist demnach

$$di = [AI - (b_1 + b_2)\,i]\,dt$$

oder, in derselben Weise wie bei Wiedemann:

$$i = \frac{AI}{b_1 + b_2}\left(1 - e^{-(b_1 + b_2)t}\right).$$

---

1) Vergl. § 473 p. 712.

2) O. Knoblauch, Ueber die Fluorescenz von Lösungen. Wiedem. Ann. **54**. p. 209 Anm. (1895). — In seiner Schrift „Ueber Luminescenz, 28pp. Erlangen 1901“, die bereits wiederholt als ausgezeichnete Darstellung der Hauptthatsachen der Luminescenzerscheinungen erwähnt worden ist, schliesst sich E. Wiedemann der Abänderung Knoblauchs an.

Bei dauernder Belichtung wird für fluorescirende Körper schnell ein Gleichgewichtszustand erreicht, es ist $di/dt = 0$ und der Energiegehalt

$$E = \frac{AI}{b_1 + b_2}.$$

Hieraus ergiebt sich die Intensität des Fluorescenzlichtes. Denn da die in der Zeit dt ausgegebene Strahlungsenergie gleich $b_1\, i\, dt$ ist, so ist die pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energie

$$b_1\, i = b_1 \frac{AI}{b_1 + b_2}.$$

Der Leuchtenergiegehalt ergiebt sich zu

$$L = \frac{E}{b_1} = \frac{AI}{b_1 + b_2}$$

wie früher. Da nur ein Theil des Fluorescenzlichtes in das Auge des Beobachters gelangt, so hat man die Grösse $b_1\, i$ noch mit einem ächten Bruch γ zu multipliciren, um die Fluorescenzhelligkeit zu finden, wo γ von der Untersuchungsmethode abhängt. Es ist dann

$$i_f = \gamma\, b_1 \frac{AI}{b_1 + b_2}.$$

Um die Fluorescenzhelligkeit einer Lösung zu finden, muss man noch über sämmtliche einzelnen Molecüle summiren.

Knoblauch discutirt die einzelnen in dem Ausdruck für i_f vorkommenden Grössen weiter, indem er annimmt, der Leuchtenergiegehalt beruhe auf den Schwingungen der electrischen Ladungen der Atome und diese verhielten sich dabei wie electrische Oscillatoren. Der Energieverlust eines solchen Oscillators ist während einer halben Schwingung der dritten Wurzel aus dem Quotienten des Brechungsexponenten des Dielectricums für die betreffende Wellenlänge und der Schwingungsdauer des Oscillators proportional. Das Gleiche soll für die fluorescirenden Molecüle gelten und so die Veränderung der Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln zum Theil erklären.[1] b_1 ist also Function der Dielectricitätsconstante und der Schwingungszahl.

Die Dämpfungsconstante b_2 soll mit der Concentration und der Beweglichkeit der Molecüle in der Lösung wachsen.

Die Grösse γ hängt insbesondere auch von dem Brechungsexponenten des Lösungsmittels ab, da jedes fluorescirende Theilchen eine ausserhalb der Lösung gegebene Fläche mit einem vom Brechungsexponenten abhängigen Oeffnungswinkel bestrahlt. Hieraus ergiebt sich, dass γ als Function des Brechungsexponenten betrachtet, für jede bestimmte Farbe dem Quadrate desselben proportional ist.

Endlich hängt die Grösse b_1 nach Knoblauch auch noch von dem Dissociationsgrade der Lösung ab. Fluoresciren die Jonen, so nimmt b_1 mit

1) Man vergl. dazu Bd. III. § 61 p. 85 über die Kundtsche Regel.

der Dissociation, somit auch mit der Dielectricitätsconstante des Lösungsmittels zu.

746. Gegen die in den beiden letzten § 45 wiedergegebenen Rechnungen lassen sich eine Reihe von Einwendungen erheben. Eine directe experimentelle Prüfung ist an fluorescirenden Körpern nicht möglich, da die in dem Ausdruck für i_f vorkommenden Grössen nicht der Messung zugänglich sind [1]), und da, wie bereits in Abschnitt *h* ausgeführt worden ist, der Einfluss des Lösungsmittels so complicirt ist, dass man keine Regeln aufstellen kann. Mir scheint aber, dass durch die Beobachtungen an phosphorescirenden Körpern der Ansatz von Wiedemann und Knoblauch widerlegt wird. Denn das sich ergebende Abklingungsgesetz stimmt nicht mit der Erfahrung überein. Man vergl. § 479 p. 719 ds. Bandes.

Auch ist es ungewiss, in welchem Umfange die Intensität des erregten Fluorescenzlichtes derjenigen des erregenden proportional gesetzt werden darf. Vergl. § 673 p. 973.

747. Der dritte zu Beginn des § 741 genannte Punct betrifft die Thermodynamik der Fluorescenzerscheinungen. Auch hier hat Wiedemann die erste Anregung gegeben. [2]) Er discutirt die Frage, ob die Luminescenzstrahlung, insbesondere die Fluorescenz eine Ausnahme vom zweiten Hauptsatze darstelle und kommt zum Schlusse, dass man, damit dieser nicht verletzt werde, jeder Strahlung eine bestimmte Temperatur zuschreiben müsse.

Dann hat Salet [3]) versucht, das Stokessche Gesetz aus dem zweiten Hauptsatz abzuleiten. Es geht dabei jedoch sowohl von unrichtigen experimentellen wie theoretischen Voraussetzungen aus, wie Wesendonck [4]) besonders nachweist. [5]) Der Grund zu diesem Missverständniss lag im Grunde in der damals noch nicht bearbeiteten Frage nach der Definition der Temperatur und der Entropie der Strahlung. Im Zusammenhang mit seinen Arbeiten hierüber hat W. Wien auch geprüft, ob die Stokessche Regel gegen den zweiten Hauptsatz verstosse. Er kommt zum Schlusse, dass bei der Fluorescenz die Entropie nach den brechbareren Strahlen hin abnehme. Im Bereiche der Gültigkeit der Stokesschen Regel nehme also die Entropie

---

1) E. Wiedemann hat (Wiedem. Ann. **37**. p. 235 (1889)) einen Weg vorgeschlagen, um wenigstens eine Grenze für die Dämpfungsconstante b zu bestimmen. Im Phosphoroscop leuchten fluorescirende Flüssigkeiten schon nach $1/_{4000}$ sec. nicht mehr. Dies liefert schätzungsweise $b = 5.10^4$. Nun ist aber b sicher viel grösser. Wiedemann empfiehlt daher, die Grösse b für gelatinöse Lösungen abnehmenden Gelatinegehaltes zu messen und auf den Gelatinegehalt 0 zu extrapoliren.

2) E. Wiedemann, Zur Mechanik des Leuchtens. Wiedem. Ann. **37**. p. 181—182 (1889). — Zum zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Wiedem. Ann. **38**. p. 485—487 (1889).

3) G. Salet, Sur la loi de Stokes, sa vérification et son interprétation. C. R. **115**. p. 282—284 (1892).

4) K. Wesendonck, Zur Thermodynamik der Luminescenz. Wiedem. Ann. **62**. p. 706—708 (1887).

5) Vergl. § 628, p. 905—906.

entsprechend dem zweiten Hauptsatze zu. Wo dagegen eine Abweichung auftrete derart, dass die Fluorescenz ausschliesslich entgegen der Stokesschen Regel erfolge, müsse eine Compensation durch neu auftretende Absorption erfolgen. Der Betrag dieser Compensationsabsorption lasse sich berechnen. Bei Temperaturen, wo die fluorescirenden Körper anfingen, selbstleuchtend zu werden, müssten sie ihre Eigenschaften ändern.

Durch die Entwicklung der Thermodynamik der Strahlung in den letzten Jahren ist die Frage nach der Entropie und Temperatur der Luminescenzstrahlung in einen sehr viel allgemeineren Zusammenhang gerückt worden, so dass sie an dieser Stelle nicht gesondert für die Fluorescenz allein besprochen werden kann. Ich erwähne daher nur noch eine Arbeit von Einstein[2]), in welcher dieser von sehr eigenthümlichen Grundlagen ausgeht. Um die Erscheinungen der Photoluminescenz, der Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht, sowie die Beobachtungen über schwarze Strahlung und andere Erscheinungsgruppen darzustellen, die in das Gebiet der Erzeugung und Umwandlung des Lichtes gehören, macht er die Annahme, die Energie des Lichtes sei ähnlich wie die Materie discontinuirlich in Gestalt einer endlichen Zahl von Elementarquanten im Raume localisirt, die sich bewegen und nur als Ganzes absorbirt und erzeugt werden können. Durch eine Combination von Schlüssen, die sich theils an die Plancksche Theorie, theils an die Wiensche anlehnen, gelangt Einstein zu der Folgerung, dass sich innerhalb des Geltungsbereiches der Wienschen Strahlungsformel eine monochromatische Strahlung von geringer Dichte in der That in wärmetheoretischer Beziehung so verhält, wie wenn sie aus von einander unabhängigen Energiequanten von der Grösse $R\beta\nu/N$ bestände; wo ν die Schwingungszahl, R die absolute Gasconstante, N die Anzahl der „wirklichen Molecüle" im Grammäquivalent und β den aus der Planckschen Strahlungsformel entnommenen Werth $4{,}866 \cdot 10^{-11}$ bedeutet.

Der Vorgang der Fluorescenz wird nun so dargestellt: Sowohl das erzeugende, wie das erzeugte Licht bestehen aus Elementarquanten von der Grösse $R\beta\nu/N$, wo ν die betreffende Frequenz bedeutet. Jedes Lichtquant von der Frequenz ν_1 liefert bei genügend kleiner Strahlungsdichte für sich allein ein Quantum von der Frequenz ν_2. Auch können Frequenzen anderer Art und andere Energieformen entstehen. Jedenfalls kann aber nach dem Energiesatz das erzeugte Lichtquantum nicht grösser sein, als das erzeugende. Es muss also

$$\frac{R}{N}\beta\,\nu_2 \leqq \frac{R}{N}\beta\,\nu_1$$

oder

$$\nu_2 \leqq \nu_1$$

sein, d. h. es muss die Stokessche Regel gelten.

1) W. Wien, Temperatur und Entropie der Strahlung. Wiedem. Ann. 52. p. 132—165 (1894).

2) A. Einstein, Ueber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. Drudes Ann. 37. p. 132—148 (1905).

Ferner muss bei schwacher Belichtung die Intensität des Fluorescenzlichtes der Intensität der erregenden Strahlung proportional sein, da die Umwandlung jedes einzelnen der Elementarquanten unabhängig von der Umwandlung der anderen ist. Auch kann es keine untere Grenze geben, unterhalb der das Licht nicht mehr fluorescenzerregend wirkte. Abweichungen von der Stokesschen Regel sollen eintreten können, wenn entweder die Strahlungsdichte so gross wird, dass ein Quantum des erregten Lichtes seine Energie von mehreren Quanten des erregenden erhält, oder wenn das erregte oder das erregende Licht nicht von der gleichen Beschaffenheit ist wie die schwarze Strahlung aus dem Gültigkeitsbereich des Wienschen Gesetzes.

Auch wenn man gänzlich absieht von den zur Ableitung dieser Resultate gemachten Voraussetzungen und Einzelschlüssen, muss man doch sagen, dass die Grundlage der Theorie Einsteins derartig künstlich und formal ist, dass man sie als ein Bild der Fluorescenz kaum wird gelten lasseu können. Sie hat daher auch von mehreren Seiten lebhaften Widerspruch erfahren.

748. Ich wende mich nun zu einer Reihe von Bemerkungen und Ausführungen zur Theorie der Fluorescenz, die aus neuerer Zeit stammen, und aus denen ich jedesmal nur das Wesentlichste erwähne.

G. C. Schmidt[1]) nimmt für Krystalle an, dass sowohl die chemische Zersetzung resp. Jonisirung, auf der nach seiner Annahme die Fluorescenz beruht, wie auch die Dämpfung im Allgemeinen je nach der Richtung verschieden sei. Fehle der dämpfende, polarisirte Einfluss des Lösungsmittels, so sei auch das Fluorescenzlicht unpolarisirt, andererseits müsse, auch wenn die Zersetzung nach allen Richtungen im Krystall gleich gut erfolge, doch polarisirtes Licht ausgesendet werden, wenn nur die Grösse der Dämpfung je nach der Richtung verschieden sei.

E. Riecke[2]) giebt in seinem Lehrbuche der Physik eine Theorie der Fluorescenz, die sich auf der Vorstellung von erzwungenen Schwingungen aufbaut.

Nichols und Merritt[3]) acceptiren ebenfalls die Wiedemannsche Ansicht von den mehrfachen Zuständen. Phosphorescenz und Fluorescenz seien nicht wesensverschieden. Bei der ersten habe sich die Annahme von Umwandlungen während der Belichtung und der Luminescenz bewährt, somit müsse sie auch bei den Fluorescenzerscheinungen brauchbar bleiben. Nur erfolge die Rückbildung während der Fluorescenz sofort, während sie bei der Phosphorescenz längere Zeit erfordere. Jonenbildung sei in vielen Fällen wahrscheinlicher, als chemische Aenderungen. Während der Luminescenz müsse der Körper seine Eigenschaften ändern. Aus diesem Grunde seien das Auftreten neuer Absorptionsstreifen, Aenderung der Leitfähigkeit, möglicherweise auch noch andere Zustandsänderungen zu erwarten. Die Jonisation soll

1) G. C. Schmidt, Polarisirte Fluorescenz. Wiedem. Ann. **60**. p. 740—754 (1897).

2) E. Riecke, Lehrbuch des Experimentalphysik. 3. Aufl. Leipzig 1905.

3) E. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence. Physic. Rev. **19**. p. 411—415 (1905).

den Character der durch Röntgenstrahlen in Gasen erregten tragen. Die erzeugten und getrennten Jonen bilden mit den Molecülen des Lösungsmittels Complexe, bei deren Widervereinigung das Fluorescenzlicht entsteht. Die grössere Masse dieser Complexe soll die theilweise Gültigkeit der Stokesschen Regel erklären.

Der Ansicht von der Umwandlung des fluorescirenden Körpers unter dem Einfluss des einfallenden Lichtes und der Rückbildung unter Aussendung von Fluorescenzlicht schliesst sich auch Stark[1]) an.

Offenbar ist es kein prinzipieller Unterschied gegen die älteren Ansichten, wenn neuerdings an Stelle der Ionen die ausgetrieben werden, Electronen, und an Stelle der Modificationen mit verschiedenen Namen Reste von Atomen oder Molecülen gesetzt werden, die durch Verlust einer gewissen Anzahl von Electronen oder durch Configurationsänderungen der Electronen entstehen. Man vergleiche für die hergehörigen allerdings zunächst für die Phosphorescenz aufgestellten Theorien von Beilby, de Visser, Lenard und Klatt und de Heen die § 565—568 des Cap. V.

Kowalski und Garnier[2]) combiniren die Ansichten Lenards und Klatts mit der neuerdings von J. J. Thomson[3]) aufgestellten Theorie, wonach das Leuchten eines Molecüls eintreten soll, sobald seine innere Energie einen gewissen kritischen Werth erreicht hat. Sie nehmen an, in einem fluorescirenden Körper befänden sich zwei Arten von Atomen resp. Molecülen. Die eine Art von Molecülen, die sie electronogene nennen, soll wie die Molecüle eines Metalls in der Theorie Lenards und Klatts unter dem Einflusse des einfallenden Lichtes ihren kritischen Werth der inneren Energie erreichen und so Electronen abschleudern, d. h. Kathodenstrahlen aussenden. Diese Strahlen sollen dann die zweite Art von Molecülen treffen, welche die Luminophore der chemischen Theorien sind. Diese Luminophore sollen weiter nahe ihrem kritischen Werthe sein und so beim Durchgang eines bewegten Electrons den kritischen Werth unter Abschleuderung von Electronen und Leuchten überschreiten, wenn das durchgehende Electron eine Geschwindigkeit von passender Grösse hat. Die Fluorescenz soll sich von den Phosphorescenzerscheinungen dadurch unterscheiden, dass bei ihr das den luminophoren Complex durchdringende Electron nicht dauernd absorbirt wird, während bei der Phosphorescenz längere Zeit vergeht, bis das Molecel nach Absorption des Electrons eine genügende Anzahl von anderen Electronen ausgestossen hat, um sich wieder unter dem kritischen Energiewerth zu befinden.

---

1) J. Stark, Ueber Absorption und Fluorescenz im Bandenspectrum und über ultraviolette Fluorescenz des Benzols. Physic. Zs. **8**. p. 81—85 (1907).

2) J. de Kowalski, Essai d'une théorie de la phosphorescence et de la fluorescence C. R. **144**. p. 266—269 (1907). — Phil. Mag. (6) **13**. p. 622—626 (1907). Siehe auch C. R. **144**. p. 836—839 (1907).

3) J. J. Thomson, Nat. **73**. p. 495—499 (1906).

Aus der Nähe betrachtet verliert auch diese neueste Theorie sehr. Vor Allem ist die zu Grunde gelegte Vorstellung von dem kritischen Werth der inneren Energie als des das Leuehten bedingenden Factors grossen Bedenken unterworfen.[1] Lässt man jedoch die zunächst nicht controllirbaren Züge der Theorie weg, so findet man im Grunde die Hypothese von den zwei Zuständen der fluorescirenden Substanz in nur wenig veränderter Form wieder.

Das Facit der vorstehend besprochenen Theorien ist ähnlich wie das bei Besprechung der Theorien der Phosphorescenz gezogene. Auch hier finden sich in fast allen neueren Theorien gemeinsame Grundzüge wieder, die in der That gewisse characteristische Eigenthümlichkeiten der Fluorescenzerscheinungen darstellen. Allein es fehlt hier noch mehr als bei der Phosphorescenz an quantitativen Ansätzen, vielleicht ausgenommen gewisse Folgerungen der Voigtschen Theorie, die einer experimentellen Prüfung zugänglich wären. Andererseits fehlt es auch, wie schon mehrfach hervorgehoben worden ist, an Beobachtungsmaterial, das als Grundlage zu einer Theorie brauchbar wäre. So lange dieses Material nicht herbeigeschafft ist, wird es wohl nicht möglich sein, auf theoretischem Gebiete über das bis jetzt Erreichte hinauszukommen.

VIERTER ABSCHNITT.

Verzeichniss fluorescirender Substanzen.

Als letzter Abschnitt dieses Kapitels folgt ein Verzeichniss von fluorescirenden Körpern, in dem die spectroscopisch genauer untersuchten Substanzen und ausserdem eine grosse Anzahl solcher Körper genannt sind, von denen bekannt ist, dass sie fluoresciren, ohne dass ihr Fluorescenzlicht genauer untersucht worden wäre. Vollständigkeit ist nur hinsichtlich der ersten Kategorie, jedoch nicht hinsichtlich der zweiten angestrebt worden. Die Zahl der Körper, welche in bestimmten Lösungsmitteln fluoresciren, ist ungeheuer und umfasst sowohl zahlreiche chemisch wohl definirte, wie auch solche Körper, die als Gemische practisch benutzt oder von der Technik in den Handel gebracht werden. Es ist daher für einen Einzelnen kaum möglich, sämmtliche Notizen zu sammeln, die in der ganzen chemischen Literatur über fluorescirende Substanzen zerstreut sind. Allein auch wenn dies möglich wäre, würde ein derartiges Register doch nur einen zweifelhaften Werth haben. Zunächst geben keineswegs alle Chemiker bei der Beschreibung der von ihnen hergestellten Verbindungen an, ob dieselben fluoresciren oder nicht. In der Regel wird vielmehr das Auftreten von Fluorescenz nur dann angemerkt, wenn der betreffende Forscher sich besonders für die Fluorescenzerscheinungen

1) Man vergleiche z. B. das Referat über die Thomsonsche Theorie in: Beiblätter 30. p. 1124—1126 (1906) (Konen) und H. Crew, Fact and theory in spectroscopy. Science N. S. 25. p. 1—12 (1907).

interessirt, und wenn bei bestimmten Körperclassen besonders deutliche Fluorescenzerscheinungen in die Augen fallen. Es ist eine grosse Ausnahme, wenn eine empfindlichere Methode der Prüfung angewendet wird, als die blosse Betrachtung in auffallendem Tageslichte oder bestenfalls in directem Sonnenlichte. Ob Fluorescenz in unsichtbaren Spectralgebieten auftritt, ist so gut wie nicht untersucht. Es hat daher die Angabe, dass ein bestimmter Körper fluorescire, stets nur einen relativen Werth. Dazu kommt, dass manche Chemiker ihre Angaben über Fluorescenz auf eine grössere Anzahl von Lösungsmitteln beziehen, andere dagegen nur wenige Mittel untersuchen. Da nun viele Substanzen nur in ganz bestimmten Lösungsmitteln fluoresciren, so ist es häufig nicht möglich, festzustellen, ob ein Körper fluorescenzfähig ist oder nicht, lediglich, weil er nur in einer kleinen Zahl von Mitteln auf Fluorescenz untersucht worden ist. Hierzu kommt noch eine weitere Schwierigkeit. Will man nämlich Angaben über Fluorescenz zu Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und Fluorescenzfähigkeit verwenden, so ist es ebenso wichtig zu wissen, welche Körper fluoresciren, wie auch, welche Körper nicht fluoresciren. Es müsste also die Liste der fluorescenzfähigen Substanzen ergänzt werden durch eine Liste der nicht fluorescenzfähigen. Dazu fehlt es nun aber an Material. Zwar haben eine Reihe von Chemikern für viele der von ihnen untersuchten Körper angegeben, dass dieselben nicht fluoresciren, allein solche Angaben stützen sich zumeist nur auf rohe oculare Beobachtungen unter Vernachlässigung der unsichtbaren Spectraltheile. Selbst wenn man sich jedoch anf diese Angaben stützen wollte, würde man nicht viel erreichen, da die Mehrzahl der Chemiker keine derartigen Angaben negativen Inhaltes macht. Ich lasse sie daher in der folgenden Liste weg, wenn sie im Princip auch darin enthalten sein müssten. Die Schwierigkeiten sind damit indess noch keineswegs erschöpft. Zur Kennzeichnung eines Fluorescenzspectrums genügt nämlich noch nicht die Kenntniss der Lage der Fluorescenzbanden. Man muss dazu vielmehr auch den Zusammenhang mit den fluorescenzfähigen Absorptionsbanden feststellen. Dieser ist nun aber nur bei einer ganz geringen Anzahl von Substanzen untersucht worden; die Angaben über die Fluorescenz beschränken sich fast stets auf die Bezeichnung der Farbennuance des Fluorescenzlichtes bei Belichtung mit Tageslicht und in unbekannter Concentration. Es ist ähnlich, wie wenn man die Absorptionsspectra mit Hülfe der Farbe einer Lösung unbekannter Concentration und Schichtdicke characterisiren wollte. Dass es zu einer erschöpfenden Beschreibung von Fluorescenzspectren noch fast ganz an den nöthigen photometrischen Arbeiten fehlt, ist in den früheren Abschnitten bereits wiederholt hervorgehoben worden. Endlich hat die Fluorescenzfähigkeit einer Substanz nur im Zusammenhang mit einer Würdigung ihrer Constitution, chemischen Stellung und Verwandtschaft eine diagnostische Bedeutung. Auf diese Puncte kann aber in einer Liste, wie die folgende ist, schon des Raumes halber nicht eingegangen werden.

Nach dem Gesagten könnte es scheinen, als ob eine Zusammenstellung von fluorescirenden Körpern überhaupt keinen Werth habe. Allein dies scheint mir insofern nicht zuzutreffen, als es ohne eine derartige Zusammenstellung schwer ist, sich über die sehr zerstreuten Beobachtungen über Fluorescenzspectra zu orientiren oder schnell Gruppen von fluorescirenden Körpern zu durchmustern. Aus diesem Grunde bringe ich in der folgenden Liste das gesammelte Material ungeachtet seiner Unvollständigkeit. Wo es möglich war, habe ich die meist in Theilen einer willkürlichen Skala gemachten Angaben auf Wellenlängen reducirt. Will man Genaueres über die chemischen Eigenschaften der genannten Körper erfahren, so muss man die zu jeder Substanz genannte Literatur zu Rathe ziehen. Bequem beim Durchmustern grösserer Classen von Verbindungen ist auch das Beilsteinsche Handbuch mit seinen Supplementen, in welchem man bei der Beschreibung der einzelnen Körper meist auch die von den Autoren über etwaige Fluorescenz gemachten Angaben findet. Für die Absorption der betreffenden Körper vergl. man Bd. III, Kap. V.

Es existirt bereits ein dem folgenden ähnliches Verzeichniss fluorescirender Körper von K. Noack, [1]) das die bis 1886 beschriebenen Substanzen nach der Farbe ihres Fluorescenzlichtes geordnet recht vollständig anführt. Ich habe es vielfach zu Rathe gezogen und führe es ein für alle Mal hier an.

Noack begnügt sich freilich mit der Angabe der Farbe des Fluorescenzlichtes und giebt keine spectralen Einzelheiten.

Weiter nenne ich einige Arbeiten und Schriften, in denen man zahlreiche Angaben über fluorescirende Körper findet.

H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution 102 pp. 8°. Stuttgart 1906 bei F. Enke. — Citirt als „H. Kauffmann, Buch".

R. Meyer, Ueber einige Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution. Zs. physic. Chem. **24**. p. 268—308 (1897). — Citirt als „Meyer, Festschrift."

G. Woker, On the theory of fluorescence. J. physic. chem. **10**. p. 371—391 (1906).

H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Die sensibilisirende Wirkung fluorescirender Substanzen, Ges. Abhandlungen. III und 210 pp. 8°. Leipzig, F. Vogel 1907. — Citirt als „H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch".

Man vergl. ferner die im Abschnitt III (p) genannten Schriften.

A

Abrotin, Alcaloid aus Artemisia abrotanum fluor. in heissem Wasser blau.[2])

Acetaldehydoxyfluoron fluor. in conc. Schwefelsäure grün.[3])

Acetamid siehe p. 1027.

---

1) K. Noack, Verzeichniss fluorescirender Substanzen nach der Farbe ihres Fluorescenzlichtes geordnet, mit Literaturnachweisen. 155 pp. Schriften zur Beförderung der ges. Naturwissenschaften zu Marburg Bd. **12**. erste Abtheilung. Marburg 1887, bei N. G. Elwert. — Citirt als „Noack".

2) Noack, p. 107.

3) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. **31**, 1. p. 147 (1898).

3-Acetamido-β-methylumbelliferon fluor. in Schwefelsäure blau mit einem Stich ins Roth.[1])

9-Acetamino-3-amino-phenylisonaphtophenazonium, das Chlorid des — fluor. in Alcohol roth.[2])

12-Acetamino-6-amino-phenyl-naphtophenazoniumchlorid fluor. im Alcohol stark gelbgrün. (Siehe auch: Rosinduline).[3])

8-Acetamino-6-methoxy-phenylnaphtophenazonium, das Methylsulfat des — fluor. in Wasser und Alcohol gelbgrün.[4])

9-Acetaminonaphtophenazin fluor. in Alcohol schwach grünlich.[5])

3-Acetamino-naphtophenazin fluor. in Lösungen schwach blau.[6])

3'-Acetamino-7-oxy-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol grün, das Dibenzoyl-Derivat des — in Alcohol grün, in Benzol, Toluol, Xylol blauviolett, in Schwefelsäure grün.[7])

5-Acetamino-phenonaphtoxazon fluor. in Alcohol schwach grünlich.[8])

2-Acetamino-9-phenyl-acridin fluor. in Alcohol und Benzol blau, in Eisessig schön grün.[9])

7-Acetamino-phenylisonaphtophenazonium, das Chlorid des — fluor. in Schwefelsäure gelb. Die Ammoniumverbindung fluor. in Alcohol roth.[10])

8-Acetamino-phenylnaphtophenazoniumchlorid fluor. in Alcohol schwach gelb.[11])

8-Acetamino-rosindon fluor. in Eisessig und besonders in Nitrobenzol stark roth bis grüngelb.[12])

13-Acetamino-rosindulin fluor. in Alcohol ziegelroth.[13])

8-Acetaminorosindulinbromid fluor. in Alcohol ziegelroth.[14])

Acetessigsäure siehe p. 1025.

Acetfluorescein fluor. in Alcalien stark grün.[15])

β-Acetnaphtalid siehe p. 1025.

Acetophenon siehe p. 1025.

Acetoxycumarin = Acetylumbelliferon.

---

1) H. von Pechmann und J. Obermiller, Ber. chem. Ges. **34**, 1. p. 660—674 (1901).
2) F. Kehrmann und W. Aebi, Ber. chem. Ges. **32**, 1. p. 932—938 (1899).
3) F. Kehrmann und P. Nuesch, Ber. chem. Ges. **34**, 2. p. 3099—3104 (1901).
4) F. Kehrmann und M. Silberstein, Ber. chem. Ges. **33**, 3. p. 3300—3307 (1900).
5) F. Kehrmann und H. Wolff, Ber. chem. Ges. **33**, 2. p. 1538—1542 (1900).
6) F. Ullmann und J. S. Ankersmit, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1811—1822 (1905).
7) C. Baezner und J. Gueorguieff, Ber. chem. Ges. **39**. 2. p. 2438—2447 (1906).
8) F. Kehrmann und G. Barche, Ber. chem. Ges. **33**. 3. p. 3067—3081 (1900).
9) F. Ullmann und H. W. Ernst, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 298—310 (1906).
10) F. Kehrmann und M. Ravinson, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 927—937 (1899).
11) F. Kehrmann und M. Silberstein, Ber. chem. Ges. **33**. 3. p. 3300—3307 (1900).
12) F. Kehrmann und M. Silberstein, Ber. chem. Ges. **33**. 3. p. 3300—3307 (1900).
13) F. Kehrmann und E. Ott, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 3092—3104 (1901).
14) F. Kehrmann und M. Silberstein, Ber. chem. Ges. **33**. 3. p. 3300—3307 (1900).
15) M. Nencki und Sieber, Ber. chem. Ges. **14**. p. 1567 (1881).

4'-Acetoxyflavon fluor. in Schwefelsäure grünlichblau, nach längerem Stehen violettblau[1].

Acetylamidomethylanthracendihydrür fluor. in Alcohol und Aether schwach blau.[2]

Acetylamidomethylanthranol fluor. in Alcohol blau.[3]

3'-Acetylamino-3-methoxy-1.2-naphtacridin fluor. in Schwefelsäure stark grün, in Aether und Alcohol grün.[4]

1.2-Acetylaminoxanthol fluor. in Alcohol stark blau.[5]

Acetylanthramin fluor. in Alcohol blau.[6]

Acetylanthranol fluor. in Alcohol.[7]

Acetylanthrol fluor. in Eisessig und Benzol.[8]

Acetyl-α-benzocoeroxonol fluor. stark in organischen Lösungsmitteln.[9]

Acetylchinin fluor. in verdünnter Schwefelsäure blau.[10]

Acetylchrysarobin fluor. in Alcohol und Eisessig blau.[11]

Acetylchrysazol fluor. in Alcohol und Eisessig.[12]

Acetylconchinin fluor. in schwefelsaurer Lösung blau.[13]

Acetylflavol fluor. in Alcohol.[14]

Acetylhomorhodamin fluor. in Alcohol schwach gelbgrün.[15]

3'-Acetyloxy-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol violett, das Benzoyl-Derivat in Schwefelsäure, Nitrobenzol, Eisessig, Chloroform grün, in Aether, Alcohol violett.[16]

Acetyl-1.3.4'-trimethoxy-flavonol fluor. in Schwefelsäure blau.[17]

Acetylumbelliferon (Acetoxycumarin) fluor. in Wasser intensiv blau.[18]

Acetylumbelliferon-β-carbonsäureäthylester fluor. in Eisessig blau.[19]

Aconitin (englisches) 0.1 gr. in 20 ccm Alcohol fluor. grünblau.[20]

---

1) S. Grossmann und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. 33. 2. p. 2515—2517 (1900).
2) H. Römer, Ber. chem. Ges. 16. p. 1631—1635 (1883).
3) H. Römer und W. Linck, Ber. chem. Ges. 16. p. 703—706 (1883).
4) C Baezner und J. Gueorguieff, Ber. chem. Ges. 39. 2. p. 2438—2447 (1906).
5) K. Lagodzinski, Lieb. Ann. 342. p. 59—89 (1905).
6) H. Römer, Ber. chem. Ges. 15. p. 223 (1882).
7) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. 13. p. 913—916 (1880).
8) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. 13. p. 913—916 (1880).
9) E. Laube, Ber. chem. Ges. 39. 2. p. 2245—2249 (1906).
10) O. Hesse, Lieb. Ann. 205. p. 314—357 (1880).
11) C. Liebermann und Seidel, Ber. chem. Ges. 11. p. 1603 (1878).
12) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. 13. p. 913—916 (1880).
13) O. Hesse, Lieb. Ann. 205. p. 314—357 (1880).
14) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. 13. p. 913—918 (1880).
15) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie 5. p. 142—169 (1906).
16) C. Baezner und J. Gueorguieff, Ber. chem. Ges. 39. 2. p. 2438—2447 (1906).
17) St. von Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor, Ber. chem. Ges. 37. 2. p. 2096—2099 (1904).
18) F. Tiemann und Lewy, Ber. chem. Ges. 10. p. 2210 (1877).
19) H. von Pickmann und E. Gräger, Ber. chem. Ges. 34. 1. p. 378 386 (1901).
20) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. 63. p. 243—256 (1893).

Acridin fluor. in heissem Wasser, Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff blau, bei grösserer Concentration grün, ebenso die Salze. Siehe auch p. 1027.[1]

m-Acridincarbonsäure (Acridinsäure) fluor. in Wasser und Salzsäure ebenso wie die Alcalisalze blau.[2]

Acridinchlorid fluor. blau in Wasser, vergl. auch p. 1021.[3]

Acridingelb fluor. besonders in Alcohol stark grün.[4]

Acridinjodmethylat liefert mit Ammoniak eine im Wasser mit blaugrüner Fluorescenz lösliche Fällung.[5]

Acridinorange R. fluor. in Alcohol grün[6], Acridinorange nach Formánek gelbgrün.[7]

Acridinsäure = m-Acridincarbonsäure.

Acridon fluor. in Alcohol stark violett, in Benzol nicht sichtbar, in heissem Pyridin sehr schwach, in kaltem kräftig violett.[8] Siehe auch p. 1058.

Acridylacrylsäure, das K-, Na-, Amm-Salz fluor. schön grün.[9]

m-Acridylaldehyd fluor. in Wasser blau, in Alcohol nicht sichtbar, ebenso das salpetersaure Salz.[10]

Acridylbenzoesäure fluor. in wässriger oder saurer Lösung grün: die Alcalisalze fluoresciren blau, siehe Acridingelb, Acridinorange, Chrysanilin, Benzoflavin Acridinorange R.[11] Andere Salze fluor. grün.[12] Der Aethylester fluor. in verd. Säuren.[13] Das Chlorhydrat fluor. stark verdünnt grün, in schwacher Natronlauge himmelblau.[14] Siehe auch p. 1027.

Aescorceinsulfonsäure, Na-Salz fluor. in mit Alcali übersättigter schwefels. Lösung blutroth, zweifach gebromt ist es in Alcohol und Wasser löslich, fluor. schwächer.[15]

Aescorcin (Schuchard[16]) fluor.[17] in wässriger Lösung sehr stark orangeroth.[18] Das Fluorescenzspectrum besteht aus einem Streifen zwischen 750 und 590 mit Maximum bei 606; das active Absorptionsmaximum liegt bei 592. Blau, Violett und Ultraviolett wirken nur schwach. Die Substanz folgt

1) C. Graebe und H. Caro, Ber. chem. Ges. **3**. p. 746—747 (1870).
2) A. Bernthsen und F. Muhlert, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1545—1547 (1887).
3) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 14.
4) R. Meyer Festschrift p. 197.
5) A. Hantzsch und M. Kalb, Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 3109—3131 (1899).
6) R. Meyer, Festschrift p. 197.
7) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
8) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904).
9) A. Bernthsen und F. Muhlert, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1545—1551 (1888).
10) A. Bernthsen und F. Muhlert, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1545—1551 (1887).
11) R. Meyer, Festschrift p. 196. Dort weitere Literatur.
12) A. Bernthsen und F. Muhlert, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1545—1551 (1887).
13) H. Decker und C. Schenk, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 748—752 (1906).
14) A. Bernthsen und J. Traube, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1508—1522 (1884).
15) C. Liebermann und F. Wiedermann, Ber. chem. Ges. **34** 2. p. 2608—2617 (1901).
16) E. Lommel, Wiedem. Ann. **24**. p. 288—292 (1885).
17) Rochleder, Wien. Ber. **55**. 2. p. 930 (1857).
18) C. Liebermann und H. Mastbaum, Ber. chem. Ges. **14**. p. 475 (1881).

der Stokesschen Regel nicht und wird von Lommel in die erste seiner Classen eingeordnet. Vergl. auch p. 1021.

Aesculetin = 4.5-Dioxy-Cumarol = 4.5-Dioxycumarin, in älterer Zeit zuerst von Fürst Salm-Horstmar[1]) Grailich[2]) und Pierre untersucht, ist nur durchsichtig für rothes Licht aus dem Bereiche *B* bis *C*. Erregend wirken die Strahlen von *C* bis *H* mit einem Maximum bei *D* $^1/_4$ *E* bis *E* $^1/_2$ *F* (Grailich).

Aesculetin-α-carbonsäure fluor. in Alcohol, Aether, Eisessig blau, in Schwefelsäure grün, nicht in Alcalien; der Aethylester der — fluor. in Alcohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Aceton blau, in conc. Schwefelsäure grün.[3])

Aesculetin-β-carbonsäure, der Dimethyläther der — fluor. in Aether, Aceton, Benzol und Chloroform mit grüner Farbe. Die Säure selbst fluor. nicht, ebensowenig wie ihr Aethylester.[4])

Aesculetin-bihydrür fluor. in ammoniakalischem Wasser sehr stark, wie die aescorceinsulfonsauren Salze.[5])

Aesculin ist eine der am längsten bekannten fluor. Substanzen und in älterer Zeit sehr häufig untersucht werden (vergl. den historischen Theil); es fluor. in Wasser und Alcohol schön blau. Hagenbach[6]) findet im Spectrum des Fluorescenzlichtes zwei Maxima: Beginn 650, erstes Maximum bei 519, ein undeutliches Maximum bei 488, zweites Maximum bei 447, Ende bei 420; die Erregung beginnt schwach bei 443, deutlich nach 428, ist gleichmässig stark von 417 bis 397 und reicht im Ultraviolett bis 350. Nichols und Merritt[7]) untersuchen einen Auszug aus frischen Kastanienzweigen. Sie geben eine Intensitätscurve des Fluorescenzspectrums zwischen 4306 und 5200 mit Maximum bei 4600. Wirksam sind Wellen bis 4500 aufwärts. Soret[8]) findet noch Wellen bis 2217 wirksam. Vergl. auch § 703 p. 1016 (Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln) sowie p. 1021.

Aethalioflavin fluor. in Aether grün. Siehe p. 203.

3-Aethoxy-β-aethyl-chromon fluor. in Schwefelsäure bläulich-violett.[9])

3-Aethoxy-β-benzyl-chromon fluor. in Schwefelsäure violettblau.[10])

3-Aethoxychromon fluor. in Schwefelsäure violettblau.[11])

---

1) Fürst Salm-Horstmar, Pogg. Ann. **98**. p. 189—190 (1856).
2) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 188—190.
3) H. von Pechmann und E. von Krafft, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 423—426 (1901).
4) H. von Pechmann und E. von Krafft, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 423—426 (1901).
5) C. Liebermann und S. Lindenbaum, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2919—2923 (1902).
6) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 244—246 (1872).
7) J. Soret, Ann. chim. phys. (5) **11**. p. 72—86 (1877).
8) E. L. Nichols and E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).
9) St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1693—1698 (1901).
10) O. Hannack und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 866—868 (1902).
11) St von Kostanecki, L. Paul und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2475—2479 (1901).

3-Aethoxy-α,β-dimethylchromon fluor. in Schwefelsäure violettblau.[1])
α-(o-Aethoxy-phenyl)-δδ-diphenyl-fulgid fluor. in Chloroform schwach grün. Siehe Fulgide.
2-Aethoxyflavanon fluor. in verdünntem Alcohol bläulich.[2])
2-Aethoxyflavon fluor. in Lösung grünlich.[3])
3-Aethoxyflavon fluor. in Schwefelsäure blau.[4])
B.2-Aethoxyisochinolin fluor. in saurer verdünnter Lösung stark violett.[5])
2-Aethoxy-4'-methoxyflavanon fluor. in Alcohol bläulich.[6])
2-Aethoxy-4-methoxyflavon fluor. in Schwefelsäure schön grün.[7])
3-Aethoxy-β-methylchromon fluor- in conc. Schwefelsäure violettblau.[8])
3-Aethoxy-3'.4'-methylendioxyflavon fluor. in Alcohol schön blau.[9])
3-Aethoxy-3'-oxyflavon fluor. in conc. Schwefelsäure blaugrün.[10])
Aethoxysafraninon fluor. in Alcohol gelb.[11])
3-Aethoxyxanthon fluor. in Lösung bläulich.[12])
2-Aethoxyxanthon fluor. in Lösung gelbgrün.[13])
Aethylalcohol fluor. deutlich blau-violett.[14])
Aethylamidooxyanthranol fluor. in Alcohol.[15])
Aethyl-2.5-dimethoxydiphenylcarbinol liefert bei Erhitzung mit conc. Schwefelsäure ein violett fluor. Product.[16])
N-Aethyl-β-naphtacridin fluor. in Alcohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und Ligroin grün, in warmer Schwefelsäure grüngelb.[17])
N-Aethyl-p-nitrophenyl-naphtimidazol fluor. in Benzol gelbgrün.[18])
Aethylorange siehe § 429.
Aethylsafranin fluor. in Alcohol gelbroth.[19])

---

1) St. von Kostanecki und L. Lloyd, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2942—2950 (1901).
2) St. von Kostanecki, R. Levi und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 326—332 (1899).
3) St. von Kostanecki, R. Levi und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 326—332 (1889).
4) T. Emilewicz und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 696—705 (1898).
5) P. Fritsch, Lieb. Ann. **286**. p. 1—27 (1895).
6) St. von Kostanecki und S. Oderfeld, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1926—1930 (1899).
7) St. von Kostanecki und S. Oderfeld, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1926—1930 (1899).
8) St. von Kostanecki und H. Rózicki, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 102—109 (1901).
9) St. von Kostanecki und Th. Schmidt, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 326—330) (1900).
10) B. von Harpe und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 322—325 (1900).
11) G. F. Jaubert, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 1178—1189 (1898).
12) F. Dreher und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **26**. p. 77 (1893).
13) F. Dreher, und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **26**. p. 77 (1893).
14) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
15) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **13**. p. 913—917 (1880).
16) H. Kauffmann, Lieb Ann. **344**. p. 30—77 (1906).
17) E. Strohbach, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4146—4158 (1901).
18) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **26**. p. 194 (1893).
19) J. Formánek, Zeitschrift für Farbenindustrie. **5**. p. 142—169 (1906).

Aethyl-2.5-2'.5'-tetramethoxydiphenylcarbinol fluor. sehr schwach in Aceton. — Die isomeren Stilbene fluor. stark.[1]

α-Aethylsafraninchlorhydrat fluor. in Wasser und Alcohol olivengrün, besonders stark bei Zusatz von Essigsäure.[2]

N-Aethyltriphenazinoxazin fluor. in conc. alcoholischer Lösung braun, in verdünnter gelb, in Benzol, Aether und Ligroin grün.[3]

Agaricus. Verschiedene Arten enthalten himmelblau fluor. Farbstoffe, siehe p. 80.

Agaricus muscarius enthält einen hell gelbgrün fluor. Farbstoff, siehe p. 80.

Alcachlorophyll (Schunck) siehe § 28 p. 42.

Alcaliblau siehe § 429.

Alcohol siehe p. 1027.

Aldehydo-α-oxyisophtalsäure fluor. in Wasser, Alcohol, Aether blau, in Alcalien grün, ebenso in Schwefelsäure, nicht bei Salzsäurezusatz.[4]

o-Aldehydoparaoxybenzoesäure, primäre Alcalisalze der — fluor. grün in Lösungen.[5]

o-Aldehydosalicylsäure fluor. in Alcohol blauviolett, die Alcalisalze grün.[6]

Allochlorophyll (Marchlewski) siehe § 32 p. 45.

Allofluorescein fluor. sehr stark in alcalischer Lösung.[7]

Amidazo-α-naphtalin fluor. stark grünblau in verd. Lösung.[8]

Amidoacridin fluor. in Alcohol und Aether grün.[9]

Amidoanthrol fluor. in conc. Schwefelsäure dunkelgrün.[10]

p-Amidobenzoylsulfimid fluor. in Alcohol und Aether dunkelblau.[11]

Amidocarbostyrilmethyläther fluor. blau in Lösungen, besonders in Aether.[12]

Bz-Amido-chinolon-γ-essigsäure fluor. in Wasser und verdünnter kalter Sodalösung intensiv bläulich; das gleiche gilt für den Ester der —.[13]

2-Amidodiphenylsulfon-4-carbonsäure fluor. in heissem Alcohol blau.[14]

Amidodisulfophenolsäure fluor. in Alcalien weiss (?).[15]

---

1) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906).
2) W. Schweitzer, Ber. chem. Ges. **19**. p. 151—153 (1886).
3) E. Diepolder, Ber. chem. Ges. **31**. p. 495—500 (1898).
4) C. L. Reimer, Ber. chem. Ges. **11**. p. 793—802 (1878).
5) W. Tiemann und C. Reimer, Ber. chem. Ges. **10**. p. 1562—1576 (1877).
6) W. Tiemann und C. Reimer, Ber. chem. Ges. **10**. p. 1562—1576 (1877).
7) Br. Pawlewski, Ber. chem. Ges. 28. p. 2360—2363 (1895).
8) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
9) R. Anschütz, Ber. chem. Ges. **17**. p. 437 (1884).
10) K. Lagodzinski, Lieb. Ann. **342**. p. 59—89 (1905).
11) Noack, p. 110.
12) A. Feer und W. Königs, Ber. chem. Ges. **18**. p. 2397—2400 (1885).
13) E. Besthorn und E. Garben, Ber. chem. Ges. **33**. 3. p. 3448—3453 (1900).
14) F. Ullmann und G. Pasdermadjian, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1150—1157 (1901).
15) H. Limpricht, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1295—1299 (1882).

α-Amidomesitylensäure fluor. in Alcohol stark blauviolett.[1])
Amidomethylanthracendihydrür fluor. in Aether und Alcohol blau.[2])
Amidomethylanthranol fluor. in Aether, Alcohol, Chloroform, Eisessig, Benzol schwach blau.[3])
3-Amido-β-methylumbelliferon fluor. in Alcalicarbonaten und Schwefelsäure blau;[4]) der Methyläther fluorescirt nicht.[5])
5-Amido-β-methylumbelliferonmethyläther fluor. in Alcohol grün, in Schwefelsäure rothviolett.[6])
β-Amido-β-naphtalinsulfosäure fluor. in Wasser blau; ebenso die Salze.[7])
Amidonaphtalsäureanhydrid fluor. in Schwefelsäure blaugrün.[8])
Nt_2-4-Amidonaphtindon fluor. feuerroth in neutraler Lösung, grünlichgelb in saurer.[9])
1.6-(5.2)Amido-naphtol fluor. in Ammoniak bläulich.[10])
o-Amido-β-naphtol fluor. in Aether violett.[11])
2.5-Amidonaphtol-7-monosulfosäure, *Na*-Salz der — fluor. in Wasser violett.[12])
Amidooxyanthrachinon fluor. in conc. Schwefelsäure bräunlich roth, in Benzol und Aether gelb.[13])
p-Amido-α-phenyl-m-amidobenzimidazol fluor. in Alcohol und Aether stark blauviolett.[14])
p-Amido-α-phenyl-m-amido-benzthiazol fluor. in Aether und Alcohol gelblich grün.[15])
Amidophenylenoxaminsäure giebt mit *HCl* und aliphatischem Aldehyd in Alcohol grün fluor. Verbindungen.[16])
Amidophtalsäureanhydrid fluor. in conc. Schwefelsäure blaugrün.[17])
o-Amidooxypropylbenzoesäure fluor. in Aether stark blau.[18])
p-Amidophenoldisulfosäure fluor. in Alcalien ähnlich wie Chinin.[19])

---

1) E. Bamberger und E. Demuth, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 27—43 (1901).
2) H. Römer, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1631 (1883).
3) H. Römer und F. W. Link, Ber. chem. Ges. **16**. p. 703—706 (1883).
4) H. von Pechmann und F. Cohen, Ber. chem. Ges. **17**. p. 2138 (1884).
5) H. von Pechmann und J. Obermiller, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 660—674 (1901)
6) H. von Pechmann und J. Obermiller, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 660—674 (1901)
7) S. Forsling, Ber. chem. Ges. **20**. p. 76—81 (1887).
8) F. Anselm und F. Zuckmayer, Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 3283—3296 (1899).
9) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
10) F. Sachs, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 3006—3028 (1906).
11) C. Liebermann und P. Jacobsen, Lieb. Ann. **211**. p. 37—84 (1882).
12) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 22.
13) O. Widmann, Ber. chem. Ges. **19**. p. 272—280 (1886).
14) J. Lifschütz, Ber. chem. Ges. **17**. p. 894—899 (1884).
15) H. Limpricht, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1295 (1882).
16) O. Kym, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 2178—2180 (1899).
17) O. Kym, Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 3532—3538 (1899).
18) H. Schiff und A. Vanni, Lieb. Ann. **253**. p. 319—335 (1889).
19) A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1223—1238 (1880).

Amidophenylmercaptan liefert mit Salicylaldehyd eine in alcalischem Alcohol blau fluor. Substanz.[1]

Amidopyrenchlorhydrat fluor. in Alcohol schön blau.[2]

α- und β-Amidouvitinsäure fluor. in Alcohol blau.[3]

Aminodiphenylchinoxalin fluor. in Alcohol grün, in Benzol blaugrün.[4]

3.6.7-Aminodiphenylchinoxalin fluor. in Alcohol gelbstichig grün, in Benzol blau.[5]

3'-Amino-1.2-naphtacridin fluor. in verd. Säuren und Aether grün, in Alcohol stark gelbgrün, in Essigsäure und Schwefelsäure grün.[6]. Das Chlorhydrat des — fluor. in Säuren und Alcohol grün, das Acetyl des — in Alcohol stark violettblau, das Chlorhydrat des Acetyls grün, das Platindoppelsalz und das Zinkdoppelsalz in Alcohol grün.[7]

Amino-naphtophenazin fluor. in Lösungen grün, sein Chlormethylat in Alcohol schwach grün.[8]

9-Aminonaphtophenazin fluor. in Benzol schwach grünlich..[9]

3-Aminonaphto-tolazin, fluor. als Chlorhydrat in Alcohol grün.[10]

3'-Amino-7-oxy-1.2-naphtacridin fluor. in Benzol und Toluol blaugrün, in Alcohol grün, das Chlorhydrat des — in Wasser, Alcohol und Eisessig gelbgrün.[11]

Aminooxynaphtophenazin fluor. in Lösungen schwach grün.[12]

3-Amino-9-oxy-naphto-2-tolazin, fluor. als Chlorhydrat schwach grün in Alcohol.[13]

Aminooxyphenazin, Nitrat des —, fluor. in Wasser schwach grün.[14]

2'-Amino-9-phenol-1.2-naphtacridin fluor. in Chloroform, Alcohol, Aether, und Ligroin grün bis grünblau.[15]

Amino-pheno-naphtoxazon fluor. in Alcohol feuerroth, in Essigester orange, in Aether gelblichorange, in Benzol grünlichgelb.[16]

2-Amino-9-phenyl-acridin fluor. in Alcohol stark leuchtend grün, in

---

1) F. Anselm und F. Zuckmayer, Ber. chem. Ges. **32**. p. 3283—3296 (1899).
2) Noack, p. 111.
3) C. Böttinger, Ber. chem. Ges. **9**. p. 804—810 (1878).
4) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904).
5) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904).
6) C. Baezner, Ber. chem. Ges. **37**. 3. p. 3077—3083 (1904).
7) C. Baezner und J. Gueorguieff, Ber. chem. Ges. **39**. p. 2438—2447 (1906).
8) F. Ullmann und J. S. Ankersmit, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1811-1822 (1895).
9) F. Kehrmann und H. Wolff, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1538—1542 (1900).
10) F. Ullmann und J. S. Ankersmit, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1811-1822 (1905).
11) C. Baezner und J. Gueorguieff, Ber. chem. Ges. **39**. 2. p. 2438—2447 (1906).
12) F. Ullmann und J. S. Ankersmit, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1811—1822 (1905).
13) F. Ullmann und J. S. Ankersmit, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1811—1822 (1905).
14) E. Bamberger und R. Seligmann, Ber. chem. Ges. **35**. 4. p. 4299—4306 (1902).
15) F. Ullmann und H. W. Ernst, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 298—310 (1906).
16) F. Kehrmann und H. Flürschein, Arch. sc. phys. (4) **10**. p. 84—86 (1900). Ber. chem. Ges. **37**. 3. p. 3581—3583 (1904).

Ligroin blaugrün, in Schwefelsäure grün; das Chlorhydrat des — fluor. in Alcohol grün.[1])

3''-Amino-9-phenyl-2.7-dimethylacridin fluor. in Aether schwach grün.[2])

Amino-phenyl-dinaphtazonium, das Chlorid fluor. in Wasser, Alcohol und Eisessig intensiv feurig roth.[3])

2'-Amino-9-phenyl-2.1-naphtacridin fluor. in Alcohol stark grün, in Benzol und Chloroform blaugrün, in Schwefelsäure grün; das Chlorhydrat des — fluor. in Wasser grün.[4])

Amino-phenyl-phentriazol fluor. in Wasser grün, in Alcohol blaugrün, in Aceton blau, in Aether blauviolett, in Benzol violett. Vergl. auch p. 1018.[5])

m- und p-Amino-α-phenyltoluoxazol fluor. in Alcohol und Aether blau.[6])

3-Aminophtalanil fluor. in Lösungsmitteln ähnlich wie das 3-Aminophtalimid mit etwas nach Grün verschobener Fluorescenzfarbe.[7])

3-Aminophtalimid fluor. in Wasser und Eisessig gelbgrün, in abs. Alcohol, i-Butylalcohol, Pyridin und Amylen blaugrün, in Chloroform, Aceton und Anisol blau, in Thiophen und Aether blauviolett, in Benzol violett, in Oxalsäurediäthylester grünlichblau, in Benzoesäurediäthylester grünlichblau, ebenso in Lävulinsäureäthylester, in Benzylcyanid blaugrün. Siehe auch § 704 p. 1018.[8])

Aminopyren fluor. in Lösung blau bis violett.[9])

10-Aminorosindon fluor. in Alcohol schwach gelblichroth.[10])

o-Aminozimmtsäure fluor. schwach blaugrün bis violett in Wasser, Eisessig, Alcohol, i-Butylalcohol, Pyridin, Amylen, Chloroform, Aceton, Anisol, Thiophen, Aether, Benzol, bei Zusatz von Natronlauge hellblau.[11])

o-Aminozimmtsäureäthylester fluor. in Alcohol grün, in Benzol blauviolett.[12])

Amylacetat siehe p. 1027.

Amylanthracen fluor. in Ligroin, Alcohol und Benzin blau.[13])

---

1) F. Ullmann und H. W. Ernst, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 298—310 (1906).

2) F. Ullmann, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 1017—1027 (1903).

3) F. Kehrmann und W. F. Sutherst, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 934—947 (1899).

4) F. Ullmann und H. W. Ernst, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 298—310 (1906).

5) F. Kehrmann und Flürschein, Arch. sc. phys. (4) **10** p. 84—86, 290—291 (1900). Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 3581—3583 (1904).

6) F. Lellmann und Ebel, Ber. chem. Ges. **28**. p. 1127 (1895).

7) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904).

8) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904). — Zs. physic. Chem. **50**. p. 350—354 (1904). — Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 2494—2497 (1903).

9) G. Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. **2**. p. 582 (1881).

10) F. Kehrmann und E. Misslin, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1224—1233 (1901).

11) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904). — **40**. p. 2341—2352 (1907).

12) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2712—2617 (1904).

13) C. Liebermann und G. Tobias, Ber. chem. Ges. **14**. p. 795—803 (1881).

Amylanthracendihydrür fluor. fest und in Alcohol, Aether, Benzol, Eisessig gelöst stark blau. [1])

Amylmonochloranthracen fluor. in Lösung intensiv blau. [2])

Anhydroacetamidohemipinsäure fluor. in Wasser blau. [3])

Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-(1.4-benzopyranol) fluor. in Schwefelsäure intensiv grün; das Acetylderiyat fluor. nur sehr schwach, das Chlorhydrat gar nicht. [4])

Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat fluor. in Schwefelsäure stark leuchtend blau; das Acetylirungsproduct der Base stark gelbgrün, das Methylirungsproduct schwach gelbgrün. [5])

Anhydrosalicyldiamidophenanthren fluor. in Schwefelsäure grünblau. [6])

Anilbenzylmalonsäureester fluor. in Krystallen hellblau. [7])

Nt_2-7-Anilidoisorosindon fluor. neutral gelöst braunroth, sauer nicht. [8])

Nt_2-4-Anilidonaphtindon fluor. braunroth in neutraler, blaugrün in saurer Lösung. [9])

Anilsäure siehe p. 1027.

Anisoline fluor. feurig rothgelb. [10])

Antheagrün aus rothen Theilen von Anthea cereus ausgezogen fluor. roth. Siehe p. 204.

Anthracen(=Photen) fluor. sowohl fest, wie gelöst, wie gasförmig. Ueber die Fluorescenz des Dampfes siehe § 635 p. 903. Die Fluorescenz des festen und gelösten Körpers ist in älterer Zeit von Fritsche, Gräbe und Liebermann, E. Becquerel, dann von Hagenbach, Morton und Lommel mit theilweise verschiedenen Ergebnissen untersucht worden. Nach Hagenbach [11]) fluor. der feste Körper stark blauviolett. Das Spectrum besitzt 5 Maxima, die denjenigen des Bichloranthracens entsprechen, bei 609, 552, 513, 478, 446, 526 liegen, und der Stärke nach die Reihenfolge V, IV, III, VI, II, I besitzen. Die Erregung reicht von 425 abwärts mit Maximum bei 401. Die ätherische Lösung fluor. stark blauviolett. Später findet Hagenbach [12]) an festem Anthracen noch ein siebentes Maximum durch Zerlegung des ersten Fluor.-Max. in zwei neue. Er giebt für die Maxima die Zahlen 610, 577, 531, 496, 469, 443, 420. Für

1) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1596—1603 (1880).
2) C. Liebermann und G. Tobias, Ber. chem. Ges. **14**. p. 795—803 (1881).
3) C. Liebermann und S. Kleemann, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2287—2299 (1886).
4) C. Bülow und H. Wagner, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1189—1210 (1901).
5) C. Bülow und H. Wagner, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1782—1804 (1901).
6) F. Japp und F. Streatfield, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1452 (1882).
7) F. Just, Ber. chem. Ges. **18**. p. 2629—2635 (1885).
8) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
9) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
10) R. Meyer, Festschrift, p. 183.
11) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 387—388 (1872).
12) E. Hagenbach, Pogg. Ann. Jubelband p. 303—314 (1874).

Lösungen in Alcohol, Aether und Benzin findet er 620, 564, 526, 488, 452, 425, 403. Die Erregung hat bei Lösungen vier Maxima I bei 465, II 440, III 416, IV 379, von denen IV das stärkste ist. Dann folgen der Stärke nach II, I, III. R. Meyer und Stark[1]) untersuchen das ultraviolette Spectrum; 0.02 gr. in 50 ccm Alcohol gelöst und mit Hg-Quarzlampe angeregt geben 4 Fluorescenz-Banden zwischen 3800 bis 4500. Ueber die Frage, ob ganz reines Anthracen in festem Zustande fluorescirt, hat in älterer Zeit zwischen Morton[2]) einerseits und Berthelot[3]) und Hagenbach[4]) andererseits eine Discussion stattgefunden. Es ist jetzt wohl nachgewiesen, dass auch reines Anthracen fluorescirt. Ueber das Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln vergl. auch § 703 p. 1016, p. 1027, p. 1059.

Anthracen-γ-carbondisulfosäure fluor. in Schwefelsäure, ebenso das Baryumsalz grünlich.[5])

Anthracen-γ-carbonmonosulfosäure fluor. in Wasser blau, in rauchender Schwefelsäure grün.[6])

Anthracencarbonsäure fluor. in Alcohol und Eisessig blau.[7]). Der Aethyläther der — fluor. als fester Körper blau[8]). Das Amid in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform blau, das Dihydrür sowohl fest wie in Lösungen schwach blau, ebenso das Hexahydrür. Das Chlorid fluor. in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Alcohol intensiv grün.

Anthracendihydrür fluor. in Aether, Alcohol und Benzol blau.[9])

α- und β-Anthracendisulfosäure fluor. in Wasser stark blau, die α-Säure schwächer.[10])

α-Anthracendisulfosaures-Na. fluor in Wasser schwach violett.[11])

Anthracen-α-monosulfosaures Kali fluor. in Wasser[12]) stark blauviolett.[13]).

β-Anthracen-monosulfosäure fluor. in Wasser intensiv blau.[14])

Anthrachinolin fluor. in Alcohol, Aether, Benzol intensiv blau, die Salze intensiv grün.[15])

---

1) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. 8. p. 250—255 (1907).
2) H. Morton, Pogg. Ann. 148. p. 292—294 (1873).
3) A. Berthelot, C. R. 65. p. 507—511 (1867).
4) E. Hagenbach, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 303—314 (1874).
5) G. Behla, Ber. chem. Ges. 20. p. 701—708 (1887).
6) G. Behla, Ber. chem. Ges. 20. p. 701—708 (1887).
7) C. Liebermann und H. vom Rath, Ber. chem. Ges. 8. p. 246 (1875).
C. Liebermann und H. Bischoff, Ber. chem. Ges. 13. p. 47 (1880).
8) H. Börnstein, Ber. chem. Ges. 16. p. 2609—2613 (1883), ib. 10. p. 606 (177).
9) C. Graebe und C. Liebermann, Ber. chem. Ges. 1. p. 49, p. 186 (1867). — Lieb. Ann. Suppl. 7. p. 257—322 (1870).
10) C. Liebermann und Böck, Ber. chem. Ges. 11. p. 1613 (1878).
11) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 14.
12) R. E. Schmidt, Ber. chem. Ges. 37. p. 66 (1905).
13) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 42.
14) E. Lommel, Wiedem. Ann. 3. p. 113 (1878).
15) C. Graebe, Ber. chem. Ges. 17. p. 170—171 (1884).

Anthrachinolin fluor. in Alcohol, Aether, Benzol blau. Die Salze fluor. intensiv grün.[1]) Das Jodäthylat fluor. in heissem Wasser und Alcohol grün.[2])

Anthrachinon siehe p. 913 u f.

β-Anthrachinondisulfosäure fluor. in Wasser und Alcohol blauviolett, ebenso die Salze.[3])

2.7-Anthrachinon-disulfosäure, *Na*-Salz der — fluor. in 0.1 % wässriger Lösung bei Anregung mit Eisenfunkenlicht schwach gelbgrün.[4])

Anthrachinon-α-monosulfosäure fluor. in 0.2 % wässriger Lösung bei Anregung mit Eisenfunkenlicht schwach gelbgrün.[5])

Anthracyclamin, die Acetylverbindung des — fluor. in Alcohol blau; der Körper selbst in Alcohol intensiv grün.[6])

Anthrahydrochinon fluor. in Alcohol und Aether intensiv grün.[7])

1.2-Anthrahydrochinon fluor. in Aether schwach grün.[8])

Anthracin fluor. in verdünnten Lösungen gelbgrün.[9])

α-Anthramin fluor. in Alcohol grün.[10])

m-Anthramin fluor. in Alcohol gelbstichig grün, in Benzol blaustichig grün.[11])

Anthranilmonocarbonsäure fluor. in verdünnter Natronlauge blau.[12])

Anthranilsäure fluor. nach Hübner und Petermann[13]) in Wasser schwach bläulich, nach E. Bamberger und Demuth[14]) in Alcohol stark blauviolett, nach Pawlewski[15]) in Wasser schwach blau, in Formaldehyd, Oenanthol, Oleinsäure, Glycerin stark, in Schwefelsäure, Ameisensäure und Anilin nicht. *Na*- und *K*-Hydroxyd vernichten die Fluor.[16])

Anthranilsäureester fluor. in Alcohol violett, in Benzol nicht sichtbar.[17])

Anthranol fluor. intensiv in alcalischer Lösung. Siehe auch p. 1027.[18])

1.2-Anthraphenazin fluor. in Aether grünlichgelb.[19])

---

1) C. Graebe, Ber. chem. Ges. **17**. p. 170—171 (1884).
2) C. Graebe, Lieb. Ann. **201**. p. 333—354 (1880).
3) C. Graebe und C. Liebermann, Lieb. Ann. **160**. p. 121—145 (1871). E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 375 (1872).
4) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 70.
5) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 70.
6) H. Römer, Ber. chem. Ges. **15**. p. 223—226 (1882).
7) C. Gräbe und C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **3**. p. 634—646 (1870).
8) K. Lagodzinski, Lieb. Ann. **342**. p. 59—89 (1905).
9) O. Fischer und Junck, Ber. chem. Ges. **26**. p. 184 (1895).
10) H. Dienel, Ber. chem. Ges. **38**. 3. p. 2862—2867 (1905).
11) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904).
12) P. Friedländer und S. Wleügel, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2227-2229 (1883).
13) H. Hübner und A. Petermann, Lieb. Ann. **149**. p. 129—148 (1868).
14) E. Bamberger und E. Demuth, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 27—33 (1901).
15) Br. Pawlewski, Ber. chem. Ges. **31**. p. 16—93 (1898).
16) H. Kaufmann, und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904).
17) C. Liebermann und Topf, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1201—1203 (1876), **13**. p. 913—917 (1880).
18) K. Lagodzinski, Lieb. Ann. **342**. p. 59—89 (1906).
19) H. Dienel, Ber. chem. Ges. **38**. 3. p. 2862—2867 (1905).

β-Anthrapyridin fluor. in neutraler Lösung blaugrün, in saurer Lösung grün.[1])

α-Anthrol fluor. in verdünnten Alcalien grün.[2])

α-Anthrol-äthyläther fluor. in Alcohol blau.[3])

Antipyrin siehe p. 1027.

Apochininester fluor. in verdünnter Schwefelsäure grün.[4])

Apoconchininester fluor. in verdünnter Schwefelsäure grün.[5])

Apatit siehe p. 1050, p. 827. Stokes findet orange Fluor. mit drei hellen Banden in gleichen Abständen im Grün. (Phil. Trans. 1852, p. 524).

Aposafranin (Indulinscharlach) fluor. in Alcohol schwach gelb,[6]) in Wasser rosaroth.[7])

Aposafraninchlorid fluor. schwach.[8])

Aquamarin siehe p. 1050.

Aragonit siehe p. 1051, ferner G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 524.

Arsenik siehe p. 1027.

Asaron fluor. fest und in Alcohol violett.[9])

Asparagin siehe p. 1027.

Atropa belladonna, der Extrakt enthält einen Stoff, der stark blau fluor.[10])

Auramin siehe §. 429, p. 953.

Aurantia siehe §. 429, p. 953.

Azobenzol fluor. in verd. Lösungen schwach grünblau.[11])

Azocarmin = Phenylrosindulintrisulfosaures-Na.

α-Azonaphtalin fluor. in warmer Schwefelsäure ziegelroth.[12])

Azoresorufindimethyläther fluor. in Alcalien intensiv zinnoberroth.[13])

Azoresorufinchlorhydrat fluor. in Alcalien braun.[14])

Azotriphenylblau = Chamäleinblau.

Azoxyterephtalsäure fluor. in Aether schwach bläulich.[15])

Azoxulmoxin fluor. in Ammoniak blaugrün, in Schwefelsäure intensiv hellgrün.[16])

---

1) C. Philips, Ber. chem. Ges. **28**. p. 1658 (1895).
2) H. Dienel, Ber. chem. Ges. **38**. 3. p. 2862—2867 (1905).
3) O. Hesse, Lieb. Ann. **205**. p. 314—357 (1880).
4) O. Hesse, Lieb. Ann. **205**. p. 314—357 (1880).
5) O. Hesse, Lieb. Ann. **205**. p. 314—357 (1895).
6) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
7) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 18.
8) H. Kauffmann, Buch p. 68 (1906).
9) H. Poleck, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1446 (1884).
10) R. Fassbender, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1357—1358 (1876).
11) N. W. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
12) R. Nietzki und O. Goll, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1877—1884 (1884).
13) Ch. Krämer, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1872—1884 (1884).
14) H. Brunner und Ch Krämer, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1847—1862 (1884).
15) B. Homolka und W. Löw, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1090—1093 (1886).
16) O. Jacobsen und A. Emmerling, Ber. chem. Ges. **4**. p. 947—956 (1871).

Azurin fluor. in Amylalcohol, Aethylalcohol, Aceton und Alcalien intensiv violett.[1])

B

Barytin siehe p. 1052.

Bacillus polychromogenes erzeugt auf Kartoffeln und Gelatine einen in Alcalien roth fluor. Farbstoff. Siehe p. 84.

Bacterien, fluorescierende Stoffe, die durch Bakterien erzeugt werden Siehe p. 85.

Benzaldehyd siehe p. 1027.

Benzazo-β-naphtoldisulfosäure fluor. in schwacher Lösung stark blauviolett.[2])

Benzenylamidonaphtol fluor. in Aether, Alcohol, Benzol und starken Säuren blau.[3])

Benzfuroin fluor. in alcoholischer Kalilösung schwach blaugrün.[4])

Benzil mit Resorcein condensirt giebt bei Schmelzen mit Kali 6 verschiedene Körper unter denen $C_{40}H_{30}O_6$ in Alcohol, $C_{40}H_{28}O_5$ in alcoholischer Kalilauge grün fluor. $C_{12}H_{10}O_3$ (Resorcinäther?) fluor. in Alcalien tief dunkelgrün, $C_{24}H_{18}O_3$ tief blau.[5])

p-Benzodimethylfuren fluor. fest bläulich.[6])

Benzoesäure liefert mit Orcin und H_2SO_4 eine Substanz, die in Alcohol schwach dunkelgrün, stärker bei Ammoniakzusatz fluor. Siehe auch p. 1027.[7])

Benzoesaures Calcium siehe p. 1027.

Benzoflavin, das Chlorhydrat des — fluor. in Alcohol grün, ebenso das Jodhydrat und Bromhydrat, alle stärker als die Chrysaniline[8]); das Chlorid fluor. in Wasser grün.[9])

Benzoin liefert mit o-Aminodiphenylamin eine Azoniumverbindung $C_{22}H_{20}N_2O_2$, die fast gelb, in Alcohol und Benzol stark hellgrün fluorescirt.[10])

Benzol fluor., wie zuerst Hartley[11]) bemerkt hat, bläulich; 0.02 gr in 50 ccm Alcohol gelöst und mit Hg-Bogen angeregt, geben 4 Fluorescenzbänder zwischen 3100 bis 2670.[12])

Benzolindon fluor. gelöst ziegelroth.[13])

---

1) A. Ladenburg, Ber. chem. Ges. **11**. p. 590—605. (1878). — A. Ladenburg und L. Rügheimer, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1656—1661 (1878).

2) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).

3) W. Böttcher, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1933—1939 (1883).

4) E. Fischer, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1334—1340 (1880).

5) H. von Liebig und H. Hurt, Ber. chem. Ges. **36**. 3. p. 3051—3054 (1903).

6) E. Nuth, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1337 (1888).

7) C. Zulkowski, Wien. Ber. **89**. 2. p. 748—754 (1884).

8) R. Meyer und R. Gross, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 2353—2371 (1889).

9) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 14.

10) F. Kehrmann und M. Woulfson, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 1842—1045 (1899).

11) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).

12) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907) — ib. **8**. p. 81 (1907).

13) F. Kehrmann, Ber. chem. Ges. **28**. p. 1543 (1895) — F. Kehrmann und Messinger, Ber. chem. Ges. **24**. p. 586 (1891).

Benzolresorcinfluorescein fluor. in Alcohol bei Salzsäurezusatz grün und blau und liefert bei längerem Erhitzen Zersetzungsproducte, die in Alcalien grün fluor.[1])

Benzophenon, 0.02 gr. in 50 ccm Alcohol gelöst und mit *Hg*-Quarzlampe belichtet liefern ein Fluorescenzband zwischen 3800 bis 2900 mit Maximum bei 2950.[2]) Siehe auch p. 1027.

Benzotetraphenyldifuran fluo. in Lösungen violett.[3])

Benzoylacrylsäure liefert mit Schwefelsäure behandelt eine in Wasser intensiv grün fluor. Substanz.[4])

Benzoyltrimethylen liefert mit Hydroxylamin und Chlorwasserstoffsäure eine in Alcohol intensiv roth fluor. Verbindung.[5])

Benzylacrylsäure liefert mit Essigsäureanhydrid ein Condensationsproduct, das in Lösungen intensiv gelb fluor.[6])

Benzyläther fluor. unverdünnt.[7])

3-Benzyl-o-carbonsäure-4-methyl-5.7-dioxy-[1.2-benzopyron] (**α-Benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-5-oxy-umbelliferon**) fluor. in Sodalösung sehr schwach grünlichblau.[8])

3-Benzyl-o-carbonsäure-4-methyl-7-oxy-[1.2-benzopyron] (**α-Benzyl-o-carbonsäure-β-methyl-umbelliferon**) fluor. in alcalischen Lösungen schön blau.[9])

Benzylchlorid liefert bei Erhitzen mit Resorcin einen in Lösungen stark fluor. Körper.[10])

Benzylphenol fluor. unverdünnt blau.[11])

Bernstein. Wie von zahlreichen Beobachtern in älterer Zeit festgestellt worden ist, fluor. zahlreiche *B*-Arten grün; siehe auch p. 828. — Bei Catania gefischter fluor. blau, ebenso andere Funde.[12])

Beryll siehe p. 1050.

Bilipurpurin fluor. in H_2SO_4 purpurroth. Siehe p. 185.

Binaphtylenbioxyd fluor. in Schwefelsäure violett.[13])

Binaphtylenoxyd fluor. stark in Lösungen.[14])

---

1) H von Pechmann, Ber. chem. Ges **14.** p. 1859—1865 (1881).
2) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8.** p. 250—255 (1907).
3) H. Kauffmann, Buch, p. 25.
4) H. von Pechmann, Ber. chem. Ges. **15.** p. 881—892 (1882).
5) W. H. Perkin, Ber. chem. Ges. **17.** p. 323—325 (1884).
6) H. von Pechmann, Ber. chem. Ges. **15.** p. 886—892 (1882).
7) S. Cannizzaro, Lieb. Ann. **92.** p. 113—117 (1854).
8) C. Bülow, Ber. chem. Ges. **38.** 1. p. 474—486 (1905).
9) C. Bülow, Ber. chem. Ges. **38.** 1. p. 474—486 (1905).
10) Br. Pawlewski, Ber. chem. Ges. **31.** p. 310—311 (1898).
11) H. Paternò und M. Fileti, Ber. chem. Ges. **8.** p. 442 (1875).
12) Tschermak, Tschermaks mineral. Mitth. 1871, p. 53—54. — H. Lebert, Ber. Schweiz. Naturf. Vers. 1872.* — Die Beobachtung ist oft wiederholt worden.
13) H. Decker, Ber. chem. Ges. **39.** p. 3069—3071 (1906).
14) O. Eckstein, Ber. chem. Ges. **38.** 3. p. 3660—3663 (1905).

Biphenylen-phenylmethan fluor. in Alcohol blau.[1])

Bis-α-δ-(m-p-dimethoxy-phenyl-fulgid) fluor. in Chloroform stark grün. Siehe Fulgide.

Bonellëin fluor. mit Säuren. Siehe p. 210.

Brasan = β,β-Phenylennaphtylenoxyd fluor. in Alcohol grünblau.[2])

Brasilein, besitzt nach E. Hagenbach[3]) in wässriger Lösung einen Fluorescenzstreifen 648 bis 545 mit zwei Maxima bei 630 und 567, einem Minimum bei 590; die Mischfarbe ist gelb; erregend wirkt der Bezirk von 590 abwärts bis ins Ultraviolett mit einem relativen Minimum bei 430—400 und zwei relativen Maxima bei 555—530 und 397. Lommel[4]) rechnet die Substanz in die erste Classe und giebt für das Fluorescenzband 680—490 mit Maximum bei 563, für das erregende Maximum 543. Lubarsch[5]) giebt als Grenzen der beiden Fluorescenzbanden 680—543, 530—507. Nach Hummel und Perkin ist die Fluorescenz in wässriger Schwefelsäure olivengrün.[6])

Brasilin fluor. in Lösungen goldgelb.[7])

Brenzkatechin, 0.02 gr. in 50 ccm. Alcohol gelöst und mit *Hg*-Quarzlampe angeregt geben 1 Fluor.-Band bei 2880 bis 4040.[8])

Brom-dioxy-pentanthren fluor. in Schwefelsäure grüngelb, in Alcalien nach längerer Zeit.[9])

Bromeugenoläthyläther fluor. in festem Zustande roth.[10])

Bromisoamylanthracen fluor. intensiv in Alcohol.[11])

Brom-jod-dioxypentanthren fluor. in alcoholischen Lösungen.[12])

Bromnaphtochinonacetessigester liefert mit Alcalien eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{13}H_9BrO_3$, die in Ammoniak, Alcohol, Eisessig und den Alcalicarbonaten mit intensiv grüner Fluorescenz löslich ist.[13])

2-Brom-phenacylidenflaven fluor. in Schwefelsäure schwach grün.[14])

9-p-Bromphenyl-acridin fluor. in Lösungen, besonders in Essigsäure.[15])

1-m-Bromphenyl-2.3-diphenyl-2-oxy-7-äthoxy-1.2-dihydrochin-

---

1) F. Ullmann und R. von Wurstemberger, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 73—79 (1904).
2) St. von Kostanecki und L. Lloyd, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 2193—2199 (1903).
3) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 82—84 (1872).
4) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1875).
5) O. Lubarsch, Wiedem. Ann. **6**. p. 264 (1879).
6) J. J. Hummel und A. G. Perkin, Ber. chem. Ges. **15**. p. 2337—2347 (1882).
7) F. Schönbein, J. pract. Chem. **142**. p. 167—170 (1867).
8) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
9) C. Liebermann und Th. Lanser, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. p. 1543—1553 (1901).
10) M. Wassermann, Lieb. Ann. **179**. p. 366—388 (1875.)
11) C. Liebermann, Lieb. Ann. **212**. p. 1—122 (1882). — C. Liebermann und G. Tobias, Ber. chem. Ges. **14**. p. 795—807 (1881).
12) C. Liebermann und Th. Lanser, Ber. chem. Ges. **34**. p. 1543—1553 (1901).
13) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 566—578 (1900).
14) W. Feuerstein und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 705—710 (1898).
15) A. E. Dunstan und J. A. Stubbs, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 2402—2404 (1906).

oxalin fluor. in Alcohol stark grüngelb. Mit Mineralsäuren verschwindet die Fluorescenz.[1]

Bulgarerythrin, Substanz aus der Becherfrucht von Bulgaria inquinans Fries, fluor. in Wasser gelbgrün. Siehe p. 83.

Butylacridinchlorhydrat fluor. in verdünnter alcoholischer und wässriger Lösung blaugrün. Das Nitrat des — fluor. in Alcohol grün.[2]

C

Casein siehe p. 1027.

Cailcedrin, Bitterstoff aus der Rinde von Switenia Senegalensis fluor. in Wasser blau.[4]

Calycanthin, Glycosid aus Calycanthus floridus L. fluor. in Lösungen stark blau.[4]

Campfer siehe p. 1027.

Canadabalsam fluor. in Alcohol stark grün, wie zuerst Stokes bemerkt hat.[5]

Carbaol siehe p. 1027.

Carbostycol siehe p. 1027.

Cer, das Sulfat und Chlorür fluor. gelöst stark violett in dem Lichte eines *Cd*-Funkens.[6]

Cerussit siehe p. 1051.

Cetylalcohol siehe p. 1027.

Chamäleinblau, gehört zur III. Classe Lommels[7]. Fluor.-Spectr. 732—606 606—556 (I. Classe), 556—405, Max. 573. Erregendes Max.: 561. Nach Linhardt liegt ein Maximum der Fluorescenz bei 576. Vergl. p. 1086.

Chamäleingrün, III. Classe Lommels. Fluor.-Spectr.: 638—620 (I. Classe), 590—398, Max. bei 642; erregendes Max.: 633.[8] Nach Linhardt liegt das Maximum der Fluorescenz bei 640. Vergl. p. 1086.

Chamäleinroth, wird von Lommel[9] zur III. Classe gerechnet. Das Fluorescenzspectrum besteht nach Lommel aus zwei Theilen 664—570 570—508 mit einem Maximum bei 600 und dem erregenden Maximum bei 589.

Chinacridin fluor. in Aether oder Aethylacetat bläulich.[10]

Chinalin siehe p. 1027.

---

1) P. Jacobsohn, G. Franz und K. Zaar, Ber. chem. Ges. **36**. 4. p. 3857—3872 (1905).
2) A. Bernthsen und J. Traube, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1509 (1884).
3) Noack, p. 115.
4) Noack, p. 115.
5) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 471.
6) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4** p. 261—294 (1880).
7) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878). — Pogg. Ann. **159**. p. 12—36 (1876).
8) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878).
9) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878). — Pogg. Ann. **159**. p. 514—536 (1876).
10) N. Niementowsky, Ber. chem. Ges. **29**. p. 81 (1896).

Chinamidin liefert eine intensiv grün fluor. Lösung, wenn in warmer Salzsäure gelöst und dann in kaltes Wasser gegossen.[1]

Chinen, das neutrale Sulfat fluor. in Lösungen deutlich mit grünlicher Farbe.[2]

Chinidinsulfat, 0.02 gr. + 20 cm abs. Alcohol + 5 ccm H_2SO_4 (1 : 1000) fluor. blau.[3]

Chinin fluor. in den meisten Säuren intensiv blau, ebenso in Alcohol und Chloroform. Die Halogenwasserstoffsäuren sowie einige andere Säuren zerstören die Fluorescenz oder setzen sie herab, wie schon Stokes gefunden hat.[4] Seit ihrer ersten Benutzung als fluorescirendes Mittel durch Brewster und Herschel sind Chininlösungen ungemein häufig untersucht worden. Ich gebe nur einige Beschreibungen der Fluorescenz aus neuerer Zeit. Ausser dem Chinin selbst fluor. die meisten seiner Salze z. B. das Sulfat, das Disulfat, Chlorhydrat, Acetat, Nitrat (vergl. p. 996 bis 998). Alle zeigen die gleiche blaue Fluorescenzfarbe, am hellsten jedoch das Disulfat und das Sulfat. Diese sind denn auch von den meisten Beobachtern untersucht worden. Hartley[5] findet, dass 0.02 gr Chinin in 20 ccm. Alcohol stark violett fluoresciren. 0.02 gr. Chininsulfat + 20 ccm abs. Alcohol + 5 ccm. H_2SO_4 (1 : 1000) fluor. dagegen himmelblau. E. Hagenbach[6] benutzt eine wässrige Lösung von Chininsulfat mit einigen Tropfen Salpetersäure. Das Spectrum besitzt zwei durch ein undeutliches Minimum getrennte Maxima. Beginn bei 675 (schwach) erstes Max. bei 550, Minimum bei 500, zweites Max. bei 466, Ende bei 417. Erregend wirkt das Licht von 454 abwärts mit einem Maximum bei 379. Auch das feste Chinin fluor. schwach. Lommel rechnet Chinin in die zweite Classe. Nichols und Merritt[7] geben eine Intensitätscurve zwischen 5600 und 4100 mit Maximum bei 4370. Die wässrige Lösung fluorescirt noch in Licht der Wellenlänge 2558. Die obere Grenze der erregungsfähigen Strahlen ist 4200. Vergl. Fig. 130, p. 1039, ferner p. 829, p. 1027 und p. 1027.

Chininsulfat siehe Chinin.

Chinizarin = p-Dioxyphenylenphtalid fluor. in Aether und Schwefelsäure grünlichgelb.[8]

Chinizarinhydrür fluor. in Alcalien grünlich.[9]

Chinizarol fluor. in Alcalien grünlich.[10]

---

1) O. Hesse, Lieb. Ann. **207**. p. 288—308 (1881).
2) W. J. Comstock und W. Königs, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1984—1996 (1884).
3) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
4) G. G. Stokes, Journ. chem. Soc. **7**. p. 174—182 (1868).
5) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
6) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 505—522 (1872).
7) E. L. Nichols und E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1905).
8) F. Grimm, Ber. chem. Ges. **6**. p. 506—512 (1873).
9) C. Liebermann nnd F. Giesel, Ber. chem. Ges. **10**. p. 606—614 (1877).
10) C. Liebermann und F. Giesel, Ber. chem. Ges. **10**. p. 606—614 (1877).

Chinochromin fluor. in Eisessig und Chloroform bei Zusatz von Kaliumchlorat und etwas Salzsäure intensiv grün. [1])

Chinolin liefert mit Benzoltrichlorid eine Farbbase, die nebst ihren Salzen in Alcohol und Eisessig stark orangegelb fluor. [2])

Chinolinblau = Cyanin.

Chinolinroth fluor. in Lösungen feurig gelb, [3]) nach von Tappeiner und Jodlbauer [4]) in Wasser feurig roth nach Formánek [5]) in Alcohol stark gelbroth.

Chinolinsäure fluor. in Glycerin violett. [6])

Chinonhydrocarbonsäure fluor. in Wasser smaragdgrün, in Alcohol und Aether hellblau. Die Alcalisalze fluor. in Wasser intensiv grün, das *Na*-Salz fluor. krystallisirt hellblau. [7])

Chinonhydrocarbonsäurediäthyläther fluor. krystallisirt blassgrün, gelöst in Alcohol, Aether, Benzol, Ligroin, Eisessig und Schwefelkohlenstoff hellblau. [8])

Chinohydrocarbonsäuremonoäthyläther fluor. in Alcohol und Aether intensiv hellblau, in heissem Wasser smaragdgrün. [9])

Chinoterpen fluor. fest bläulich. [10])

Chitenidin fluor. in schwefelsaurer Lösung blau. [11])

Chitenin fluor. in verdünnten Säuren blau. [12])

3-Chlor-6-amino-methyl-naphtophenazoniumchlorid fluor. in Alcohol und Wasser sehr stark feuerroth. [13])

γ-Chloranthracen-γ-carbonsäuremethyläther fluor. in Aether, Chloroform und Eisessig blau. [14])

Chlor-brom-dioxy-pentanthren fluor. in alcalischen Lösungen. [15])

3-Chlor-6.13-diaminophenylnaphto-phenazoniumchlorid fluor. in Alcohol ziegelroth. [16])

Chlorisoamylanthracen fluor. in Alcohol blau. [17])

---

1) C. Liebermann und F. Giesel, Ber. chem. Ges. **10**. p. 926—941 (1877).
2) E. Jacobsen, Ber. chem. Ges. **15**. p. 2646 (1882).
3) E. Jacobsen und C. L. Reimer, Ber. chem. Ges. **16**. p. 513—514, p. 1082—1087 (1883)
4) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 20.
5) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
6) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **30**. p. 146 (1874).
7) F. Herrmann, Lieb. Ann. **211**. 306—343 (1881).
8) F. Herrmann, Lieb. Ann. **211**. p. 306—343 (1881).
9) F. Herrmann, Lieb. Ann. **211**. p. 306—343 (1881).
10) C Liebermann, Ber. chem. Ges. **17**. p. 868—875 (1884).
11) A. Forst und A. Böhringer, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1659 (1882).
12) Noack p. 116.
13) F. Kehrmann und W. Hiby, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1085—1191 (1901).
14) G. Behla, Ber. chem. Ges. **20**. p. 701—708 (1887).
15) C. Liebermann und Th. Lanser, Ber. chem Ges. **34**. p. 1543—1553 (1901).
16) F. Kehrmann und S. Krazler, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1102—1108 (1901).
17) C. Liebermann, Lieb. Ann. **212**. p. 1—122 (1882).

Chlormethylglyoxalin = Chloroxalmethylin fluor. intensiv in Schwefelsäure.[1])

3-Chlor-methyl-rosindon fluor. in Alcohol mit Benzol, besser in einem Gemisch beider Lösungsmittel ziegelroth.[2])

α-Chlor-β-methylumbelliferon fluor. in Alcalien und Ammoniak grünblau, in Schwefelsäure blauviolett.[3])

Chlor-α-naphtochinonacetessigsäureäthylester fluor. in Kalilauge gelbgrün.[4])

Chlorochromin (Krukenberg) mit Alcohol frisch ausgezogen fluor. grün. Siehe p. 212.

Chlorofucin (Sorby) fluor. roth. Siehe p. 90.

Chlorophan siehe p. 829.

Chlorophyll. Man vergl. über die unter diesem Sammelnamen zusammengefassten Pflanzenfarbstoffe Kap. I, besonders p. 21—56. Bei den zahlreichen Untersuchungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Chlorophyllfarbstoffe ist von den meisten Beobachtern auch der Fluorescenz Aufmerksamkeit geschenkt worden, ohne dass jedoch mehr als die Farbe des Fluorescenzlichtes angegeben würde. Es finden sich daher Bemerkungen hierüber in der gesammten p. 6—21 aufgeführten Literatur zerstreut. Auf der anderen Seite ist gerade die Fluorescenz des „Chlorophylls“ wiederholt von Physikern eingehender untersucht worden, ohne dass man angeben könnte, welche Substanz eigentlich vorgelegen hat. Ich stelle im Folgenden die vorhandenen Angaben aus neuerer Zeit zusammen. E. Hagenbach[5]) zieht Spinatblätter mit warmem Alcohol aus, lässt erkalten und löst den entstehenden Niederschlag wieder in warmem Alcohol. Er findet sieben fluorescenzfähige Absorptionsstreifen (vergl. für die Wellenlängen dieser Streifen p. 49 unten). Je nach dem Alter und der Herstellung der Lösung ist die Intensität der erregten Fluorescenz verschieden. Das erregte Fluorescenzlicht besteht aus einem rothen Theil im Bereich 687—644, der sich aus einem helleren Theil und einem dunkleren (Grenze 662) zusammensetzt, und einem schwachen Streifen im Grün, zwischen 610—510. Ueber die Fluor. des Chlorophylls in den Blättern siehe p. 49. Hagenbach corrigirt diese Angaben später,[6]) indem er den Beginn der Erregung bei 687 findet und ein weiteres Maximum der Erregung bei 404 angiebt. Ferner findet er an einer frischen ätherischen Lösung zwei Fluorescenzmaxima bei 679 und 650, von denen

1) O. Wallach, Lieb. Ann. **184**. p. 1—80 (1877). — O. Wallach und A. Böhringer, Ber. chem. Ges. **7**. p. 1782—1784 (1874). — Lieb. Ann. **214**. p. 257—327 (1882).

2) F. Kehrmann und W. Hiby, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1085—1191 (1901).

3) H. von Pechmann und E. Hanke, Ber. chem. Ges. **34**. 354—362 (1901).

4) F. Michel, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 2402—2411 (1900).

5) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **141**. p. 245—275 (1870).

6) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 508—522 (1872). — Pogg. Ann. Jubelband p. 303—314 (1874).

das erste bedeutend stärker ist, an einer alten Lösung ein starkes Band bei 677 mit einem schwachen Nebenmaximum bei 660. Die grüne, gleichzeitig mit der rothen auftretende Fluorescenz hat bei einer frischen Lösung drei Maxima bei 578, 560, 526, bei einer alten Lösung die gleichen, nur mit etwas anderer Intensitätsvertheilung und Beginn bei kürzeren Wellen. Lommel rechnet Chlorophyll in die I. Classe und giebt für das Fluorescenzspectrum die Grenzen 704—630, das Maximum 675; das erregende Maximum wird bei 664 gefunden.[1]) Lubarsch[2]) giebt als Grenzen der beiden Fluorescenzbezirke 704—668, 660—461 und findet im zweiten Streifen vier Minima bei 630, 599, 588, 542, nach der Stärke geordnet. Nach Linhardt liegt das Maximum bei 672. Siehe p. 1086. Nichols und Merritt[3]) benutzen Chlorophyll, das durch Zerreiben grüner Blätter in Aether und Alcohol gewonnen wurde. Sie finden ein Fluorescenzband zwischen 7500 und 6240 mit Maximum bei 7180. Die obere Grenze der erregungsfähigen Strahlen soll bei 7200 liegen. Das Fluorescenzband geht noch bei Anregung mit der Quecksilberlinie 5460 über die untere Grenze des nächsten Absorptionsstreifens unterhalb hinaus.

Chlorophyllan (Tschirch) siehe § 18, p. 33.

Chlorophyllan (Bougarel) siehe p. 31, § 15, siehe auch p. 52.

Chlorophyllgrün (Hansen) siehe § 19, p. 55.

Chlorophylline (Tswett) siehe § 36, p. 48.

Chlorophyllsaures *Na* siehe p. 34.

9- und 10-Chlorphenylfluorindin fluor. in Alcohol feuerroth.[4])

Chlorpyren fluor. in Schwefelsäure violett.[5])

3-Chlor-rosindulin fluor. in Alcohol und Wasser ziegelroth.[6])

α-Chlor-o-toluchinolin fluor. in Wasser und Alcohol bläulich.[7])

Chlor-trioxy-pentanthren fluor. stark in alcal. Lösung.[8])

Cholesterin fluor. in Chloroform bei Schwefelsäurezusatz grün.[9])

Cholesterylamin fluor. fest bläulich violett, geschmolzen ebenso.[10])

Choleverdin fluor. in neutraler und ammoniakalischer Lösung roth.[11])

Chromon fluor. in Schwefelsäure schön violett.[12])

Chondriochlor, aus Spongilla fluviatilis fluor. roth. Siehe p. 214.

1) E. Lommel, Pogg. Ann. **159**. p. 514—536 (1876). — Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878).

2) O. Lubarsch, Wiedem. Ann. **6**. p. 264 (1879).

3) E. L. Nichols und E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).

4) F. Kehrmann, Ber. chem. Ges. **28**. p. 1544 (1895). — F. Kehrmann und Bürgin, ib. **29**. p 1249 (1896). — Kauffmann, Buch p. 80.

5) Noack p. 143.

6) F. Kehrmann und S. Krazler, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1102—1108 (1901).

7) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 3674—3683 (1902).

8) A. Bertheim, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1554—1558 (1901).

9) E. Salkowski, Zs. analyt. Chem. **9**. p. 465 (1862).

10) Noack, p. 143.

11) B. J. Stockvis, Ber. chem. Ges. **5**. p. 583 (1872).

12) R. Heyrang und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2887—2891 (1902).

Chrysanilin fluor. wie zuerst A. W. Hofmann fand, in Aether gelbgrün, das Nitrat bei Zusatz von Ammoniak in Aether hellgrün, ebenso in Schwefelsäure.[1]) Vergl. auch p. 1016, § 703 (Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln).

Chrysanilinchlorid (Phosphin) fluor. in Wasser grün,[2]) nur schwach in Alcohol.[3])

Chrysanilinnitrat fluor. nach Hagenbach[4]) in Aether mit Alcoholzusatz stark hellgrün. Säurezusatz zerstört die Fluorescenz. Das Fluorescenzspectrum hat nur ein Band, das bei 680 beginnt, deutlich wird bei 864, gleichmässig intensiv ist von 615 bis 536; es reicht bis 470, schwach bis 464. Die Erregung beginnt schwach bei 526, deutlich bei 504, ist gleichmässig stark von 450 bis 394, hört auf bei 358. Der feste Körper fluor. nicht.

Chrysanthranol fluor. in Alcalien grün.[5])

Chrysarobin fluor. in Alcohol bei Zusatz von Eisessig intensiv blau.[6])

Chrysarobintetracetyl fluor. in Alcohol mit Eisessig schön blau.[7])

Chrysatropasäure = 4-Oxy-5-methoxy-cumarol.

Chrysazol = α-Dioxyanthracen fluor. in Alcohol intensiv blau.[8])

Chrysen fluor. fest, gelöst und dampfförmig. Für die Fluorescenz des Dampfes vergl. p. 913, der feste Körper und die Lösung fluoresciren violett. Nach Morton[9]) besitzt Chrysen fest 4, gelöst 5 Fluor.-Banden, die in verschiedenen Lösungsmitteln etwas verschieden liegen.

	1	2	3	4	5
Fest	620	570	530	495	—
in Chloroform	605	567	524	483	450
in Benzol	600	556	516	483	448
in Terpentin	598	550	509	475	444
in Aether	587	544	510	473	445

Chrysenin fluor. nach Phipson[10]) roth, ist nach Morton[11]) mit Chrysen identisch.

Chryseudien = Kohlenwasserstoff, der in Alcohol blau fluor.[12])

Chrysin = 1.3-Dioxyflavon.

1) A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. **2**. p. 378—381 (1869).
2) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 14.
3) J. Fománeck, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
4) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 84 (1872).
5) H. Schrebsdorff, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2930—2931 (1902).
6) C. Liebermann und P. Seidler, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1603—1600 (1878).
7) C. Liebermann und P. Seidler, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1603—1610 (1878).
8) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1610—1618 (1878).
9) H. Morton, Chem. News. **31**. p. 35—36, 45—46 (1875) — Hier auch mehrere Abbildungen. — Chem. News. **26**. p. 199—201 (1872). — Pogg. Ann. **155**. p. 551—579 (1875).
10) T. L. Phipson, Chem. News. **30**. p. 69—70 (1875).
11) H. Morton, Chem. News. **31**. p. 35—36, 45—46 (1875).
12) J. H. Gladstone und A. Tribe, Ber. chem. Ges. **15**. p. 359 (1882).

Chrysochinon ist nach Prunier der fluorescirende Bestandteil des Petroleums.[1]

Chrysogen, soll nach Morton eine Verunreinigung im Anthracen sein, die dessen continuirlichem Fluor.-Spectrum vier Banden im Roth, Orangegelb und im Grün (2) überlagert. Die Lösung in Benzol fluor.; ebenso der feste Körper. In der Lösung sind jedoch alle Banden nach dem violetten Ende des Spectrums verschoben, sie liegen bei 622, 580, 534, 500. Der Körper soll nach Morton von Chrysen verschieden sein.[2]

Chrysolin fluor. in verschiedenen Lösungsmitteln. Siehe § 703.

Chrysophansäure fluor. in 0.01 % alcal.-wässriger Lösung im Eisenfunkenlicht blaugrün.[3]

α-Cinamenyl-α-naphtochinolin fluor. in organischen Mitteln blau, in Säuren grün.[4]

Cinchonin, 0.02 gr + 20 ccm absol. Alcohol fluor. blau.[5]

Cinchonidinsulfat fluor. in Chloroform grün.[6]

Cinchoninsulfat fluor. blau.[7]

Cinnamolmetatoluylendiamin fluor. schwach in Alcohol.[8]

Citraconfluorescein, das *Na*-Salz fluor. in Wasser stark grün, das Kaliumsalz gleichfalls.[9]

Citrazinsäure fluor. in Alcalien blau.[10]

Citronellaöl = Oel aus Andropogon nardus L. fluor. grünlichgrau.[11]

Clavaria fennica enthält einen roth fluor. Farbstoff. Siehe p. 80.

Codein fluor. in Alcohol schwach blau (0.1 gr in 20 ccm).[12]

Cörulin fluor. in Aether, Eisessig und Alcohol gelbgrün.[13]

Colchicum autummnale liefert Samen, deren alcoholischer Extract nach Brewster grün fluor.[14]

Collema plicatile enthält ein granatroth fluor. Farbstoffgemisch. Siehe p. 89.

β-Collidinjodäthylat fluor. in Alcohol schwach orrangeroth, stärker bei Zusatz von Eisessig.[15]

---

1) J. Prunier, Ann. chim. phys. (5) **17**. p. 5—62 (1886).

2) H. Morton, Chem. News. **26**. p. 129 (1872). — Pogg. Ann. **148**. p. 292 (1873). — ib. **155**. p. 551—579 (1875).

3) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 70.

4) F. Döbner und Peters, Ber. chem. Ges. **23**. p. 1233 (1890).

5) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).

6) O. Hesse, Ber. chem. Ges. **12**. p. 425—426 (1879) — ib. **11**. p. 1162—1165 (1878)

7) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).

8) H. Schiff und A. Vanni, Lieb. Ann. **253**. p. 315 (1889).

9) J. T. Hewitt, Journ. chem. Soc. **63**. p. 677—684 (1893).

10) A. Behrmann und A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. **17**. p. 2681—2699 (1884).

11) J. Gladstone, Journ. chem. Soc. (4) **10**. p. 7 (1872).

12) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. (4) **63**. p. 243—256 (1893).

13) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **4**. p. 555—558 (1871).

14) D. Brewster, Pogg. Ann. **73**. p. 531 (1848).

15) Noack, p. 58.

Colloturin = Alcaloid aus Symplocus racemosa Roxb. fluor. in Salzsäure und Schwefelsäure blauviolett.[1])

Conchinin fluor. in Mineralsäuren blau wie Chininsulfat, in Chloroform nach längerem Stehen grün.[2])

Conchininsulfat fluor. gelöst grün.[3])

Congoroth siehe § 429.

Conyrin fluor. unverdünnt blau.[4])

Corund siehe p. 829.

Cotarminsäure fluor. in Wasser intensiv roth.[5])

Cotarnin (salzsaures) fluor. blass grünblau (0.1 gr. in 20 ccm Alcohol).[6])

Crossopterin = Alcaloid aus Crossopteryx Kotschyana (Noack p. 117). Der wässrige Rindenauszug fluor. blau, besonders bei Ammoniakzusatz.[7])

Crotonyolhomonicotinsäurelacton, Essigester des — fluor. in Lösung blau.[8])

Cumachinolin fluor. unverdünnt blau.[9])

Cumarin = Cumarol.[10])

Cumarol = Cumarin fluor. schwach in Lösung.[11])

Cumarophenazin fluor. in Alcohol schwach bläulich. Auch das Methylat fluor. bläulich.[12])

o-Cumarsäure fluor. in Ammoniak hellgrün, in Kalilauge grün.[13])

Cumenylamidophenanthrol fluor. in concentrirter Schwefelsäure gelblichgrün.[14])

α-Cumyl-$\delta\delta$-dimethylfulgid, die Iso-Form des — fluor. in Chloroform blau. Siehe Fulgide.

Curcumin, die in der Curcumatinctur enthaltene Substanz ist zuerst von Stokes auf Fluorescenz untersucht worden. Hagenbach[15]) findet an einem alcoholischen Auszuge der Wurzel von Curcuma longa L. intensiv gelbgrüne Fluorescenz, deren Spectrum schwach bei 669, deutlich bei 647 beginnt, ein schwächeres erstes Maximum bei 614, ein wenig ausgeprägtes Minimum bei 576, ein zweites stärkeres Maximum bei 494 hat und bei

---

1) O. Hesse, Ber. chem. Ges. **11**. p. 983 (1878).
2) J. Stenhouse, Lieb. Ann. **129**. p. 15–27 (1863).
3) O. Hesse, Ber. chem. Ges. **12**. p. 425—426 (1879).
4) E. Schaer, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1314 (1876).
5) A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. **17**. p. 825—833 (1884).
6) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
7) O. Hesse, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1546—1549 (1878).
8) W. Königs, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4336—4342 (1901).
9) O. Widmann, Ber. chem. Ges. **19**. p. 255—268 (1886).
10) Siehe auch p. 1027.
11) H. Kunze-Krause, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 1189—1193 (1898).
12) L. Marchlewski und J. Sosnowski, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1108—1112 (1901).
13) E. Fischer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 478—480 (1881).
14) F. Japp und E. Willcock, Ber. chem. Ges. **14**. p. 1596 (1881).
15) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 254—255 (1872).

480 endigt. Die Erregung beginnt bei 534 schwach, stärker bei 512; ein undeutliches Maximum liegt bei 478; von da ab nimmt die Fluorescenz ganz langsam ab, ist noch ziemlich stark bis 390 und noch zu sehen bis 360. Auch der feste Farbstoff sowie gefärbtes Papier fluoresciren. Die krystallisirte Substanz fluor. nach Daube[1]) unter dem Mikroscop intensiv blau. Vergl. auch p. 1016 § 703 (Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln).

Cyanin fluor. in sehr verdünnter Lösung schwach kupferroth, bei Anregung mit Eisenfunkenlicht nach H. Lehmann[2]) im Bereich 440 bis 350 Stark[3]) findet in Alcohol in 0.05% Concentration im Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe Fluor. im Bereich 490—365 mit einem Maximum bei 400. Vergl. auch p. 1027.

Cyanit siehe p. 1051.

Cyannaphtalin fluor. unverdünnt grün.[4])

Cyanophyll siehe p. 53.

Cyclopsäure (Substanz aus Cyclopia Vogelii) fluor. in Auszügen grünlichgelb.[5])

D

Daphnetin = Dioxycumarin = 3.4-Dioxycumarol.

Datura stramonium, der alcoholische Extract wurde zuerst von Brewster (siehe p. 850), Stokes, Osann, Greiss u. a. untersucht. Hagenbach findet, dass das Spectrum des Fluorescenzlichtes für alcoholische und ätherische Lösung identisch ist mit demjenigen des Phtalsäureamids. Bei Zusatz von NH_3 zeigt sich jedoch ein Unterschied. Es tritt dann eine grüngelbe Fluorescenz auf, die zwei Maxima besitzt: Beginn schwach bei 667, stark 648, Maximum bei 615, Minimum bei 577, Maximum 542 Ende 509. Die Erregung beginnt schwach bei 534, nimmt zu mit undeutlichem Maximum bei 474, hört auf bei 389.[6])

Dehydroacetylresacetophenon = 3-oxy-β-methylchromon.

Dehydrocholalsäure fluor. in concentrirter Schwefelsäure.[7])

Dehydrofichtelit fluor. gelöst gelbgrün oder blauviolett.[8])

Dehydrothiotoluidin fluor. in Lösungen blauviolett.[9])

Desoxyisoanthraflavinsäure fluor. intensiv grünblau in concentrirter

---

1) F. W. Daube, Ber. chem. Ges. **3**. p. 609—615 (1870).
2) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch I. p. 21.
3) J. Stark, Physic. Zs. **8**. p. 246—250 (1907).
4) A. W. Hofmann, Ber. chem. Ges. **1**. p. 38—43 (1868).
5) A. H. Church, Zs. f. Chem. **13**. p. 442—443 (1868).
6) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 239—241 (1872).
7) O. Hammarsten, Ber. chem. Ges. **14**. p. 71—76 (1881).
8) E. Bamberger, Ber. chem. Ges. **22**. p. 635—637 (1889).
9) Kauffmann, Buch p. 75.

Schwefelsäure, Alcalien und Ammoniak. Das Diacetylderivat fluor. in Alcohol blau.[1])

α-Desylen-ν-methyl-ν-phenyl-fulgid fluor. in Chloroform schwach grün. Siehe Fulgide.

Diacetyl-3-amido-β-methylumbelliferon fluor. in alcalischer Lösung blau.[2])

2.4-Diacetamino-9-phenylacridin fluor. in Schwefelsäure schön grün.[3])

2.6-Diacetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid fluor. in heissem Alcohol ziegelroth.[4])

Diacetylapochinin, die Ester des — fluor. in verdünnter Schwefelsäure blau.[5])

Diacetylchrysanilin fluor. in Alcohol blau.[6])

Diacetyldi-p-aminotriphenylcarbinol fluor. in Lösung rosafarben.[7])

Diacetylresorcinanthrachinon fluor. in Essigsäure und Alcohol grünlich.[8])

2.3'-Diäthoxyflavanon fluor. in verdünntem Alcohol bläulich.[9])

2.3'-Diäthoxyflavon fluor. in conc. Schwefelsäure grünlich.[10])

2.2'-Diäthoxyflavon fluor. in Schwefelsäure grün.[11])

2.4'-Diäthoxyflavon fluor. in conc. Schwefelsäure schön grün.[12])

3.2'-Diäthoxyflavon fluor. in Schwefelsäure hellblau.[13])

2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavanon fluor. in Alcohol sehr schwach grünlich.[14])

2.4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavon fluor. in Alcohol blau.[15])

2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-(1.4-benzopyranol) fluor. in Schwefelsäure grün.[16])

2.(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranol], Hydrochloride des — fluor. in Schwefelsäure stark dunkelgrün, Sulfat des — fluor. in Eisessig und Schwefelsäure schön grün, Base des — fluor. schön dunkelgrün.[17])

---

1) H. Römer und M. Schwarzer, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1040—1045 (1882).
2) H. von Pechmann und J. Obermiller, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 660—674 (1901)
3) F. Ullmann und J. Broido, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 356—369 (1906).
4) F. Kehrmann, F. Rademacher und O. Feder, Ber. chem. Ges. **31**. p. 3076—3087 (1898).
5) O. Hesse, Lieb. Ann. **205**. p. 314—357 (1880).
6) R. Anschütz, Ber. chem. Ges. **17**. p. 433—437 (1884).
7) A. Baeyer und V. Villiger, Ber. chem. Ges. **37**. 2. p. 2848—2880 (1904).
8) W. Scharwin und Kusnerzof, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 2020—2025.
9) J. Blumstein und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **33**. p. 1478—1484 (1900).
10) J. Blumstein und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 1478—1484 (1900).
11) St. von Kostanecki und A. Seifart, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 2509—2514 (1900).
12) St. von Kostanecki und S. Oderfeld, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1926—1930 (1899).
13) St. von Kostanecki und R. von Salis, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 1030—1034 (1899).
14) St. von Kostanecki und Th. Schmidt, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 326—330 (1900).
15) St. von Kostanecki und Th. Schmidt, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 326—330 (1900).
16) C. Bülow und C. Sautermeister, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 354—368 (1904).
17) C. Bülow und C. Sautermeister, Ber. chem. Ges. **37**. 4. p. 4715—4723 (1904).

2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-(1.4-benzopyranol) fluor. in Eisessig und conc. Schwefelsäure grün.[1])

Diäthyläsculetin fluor. in Aether, Alcohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff stark blau.[2]).

3-Diäthyl-amino-acridin fluor. in Aether und Benzol grün.[3])

Diäthyl-m-amidophenol liefert mit Benzoylchlorid erhitzt Farbharze, die in Alcohol braun fluor.[4])

Diäthyl-anilinazylin fluor. krystallisirt blau.[5])

Diäthyl-fluorescein fluor. in Alcohol und Aether intensiv gelb.[6])

Diäthyl-homorhodamin, das Chlorhydrat des — fluor. in Alcohol gelb.[7])

Diäthyl-homorhodaminchlorid fluor. in Alcohol orangegelb.[8])

Diäthylnaphtylaminsulfosäure, das Bariumsalz fluor. in Wasser stark blaugrün.[9])

Diamant siehe p. 830.

3.6-Diamido-2.7-dimethylacridin fluor. in Schwefelsäure grün.[10])

Diamidodimethylphenylacridin, das Chlorhydrat fluor. in Alcohol grün.[11])

Di-o-diamidodiphenyl fluor. in Alcohol blau.[12])

2.7-Diamidofluoran fluor. in kalter (nicht in warmer) Schwefelsäure gelb.[13])

Diamidomethylphenazinchlorid (Toluylenroth) fluor. in Alcohol gelbgrün, das Sulfat ebenso.[14])

Diamidophenazinchlorid fluor. in Wasser feurig roth.[15])

p-Diamidophenyl fluor. in Alcohol blau.[16])

o-Diamidostilben fluor. in Alcohol violettblau.[17])

p-Diamidoterephtalsäureäther fluor. in Alcohol und Aether goldgelb.[18])

3.6-Diaminoacridon fluor. in Alcohol blauviolett, in Säuren grün.[19])

3'.7-Diamino-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol grün.[20])

---

1) C. Bülow und C. Sautermeister, Ber. chem. Ges. **37**. p. 354—368 (1904).
2) W. Will, Ber. chem. Ges. **16**. p. p. 2106—2119 (1883).
3) F. Ullmann und C. Raezner, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2670—2692 (1902).
4) J. Biehringer, Journ. pract. Chem. **162**. 217—258 (1896).
5) Noack, p. 118.
6) A. Baeyer, Lieb. Ann. **181**. p. 1—74 (1876).
7) E. Noelting und K. Dziewónski, Ber. chem. Ges. **38**. 3. p. 3516—3527 (1905).
8) J. Formáneck, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
9) Smith, Journ. chem. Soc. **41**. p. 180 (1886).
10) C. Haase, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 588—590 (1903).
11) R. Meyer und R. Gross, Ber. chem Ges. **32**. 2. p. 2352—2371 (1899).
12) H. Strasser und G. Schultz, Lieb. Ann. **210**. p. 191—195 (1881).
13) R. Meyer und L. Friedland, Ber. chem. Ges. **31**. 2. p. 1739—1745 (1898).
14) A. Bernthsen und H. Schweitzer, Lieb. Ann. **236**. p. 332—350 (1886).
15) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 15.
16) G. Schultz und H. Strasser, Ber. chem. Ges. **14**. p. 612—614 (1881).
17) H. Bischoff, Chem. Ber. **21**. p. 2078 (1888).
18) A. Bernthsen und H. Osann, Ber. chem. Ges. **19**. p. 431 (1886).
19) B. Schöpff, Ber. chem. Ges. **27**. p. 2319 (1894).
20) C. Baezner und J. Gueorguieff, Ber. chem. Ges. **39**. 2. p. 2438—2447 (1906).

6.10-Diamino-naphtophenazin fluor. in Benzol sehr schwach.[1])
3.3"-Diamino-2.7'-naphtylendiacridin fluor. in Alcohol grün, in Eisessig und Pyridin gelbgrün; das 3'.3"-Diamino- etc. fluor. in Schwefelsäure schön blaugrün; beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Fluorescenz.[2])
Diaminophenazin fluor. in Alcohol.[3])
2.3-Diaminophenazin fluor. in Lösungen grüngelb.[4])
Diaminophenonaphtoxazoniumchlorid fluor. in Alcohol roth, ebenso sein Dimethyl- und Diäthyl-Derivat (Nilblau) sowie das Tetramethylderivat (Neumethylenblau 2 *G*), ebenso das Di- und Tetraalkylderivat.[5])
3.6-Diamino-phenoxazonium, das Nitrat des — und das Chlorid des — fluor. sehr stark, besonders in Alcohol.[6])
2.4-Diamino-9-phenylacridin fluor. in Aether und Benzol grün, in Schwefelsäure hellgrün. Verdünnen mit Wasser zerstört die Fluorescenz. Das Nitrat des — fluor. in Wasser und Alcohol schwach grün.[7])
2.7-Diamino-9-phenyl-acridin fluor. in Alcohol schön grün.[8])
6.12-Diamino-phenyl-naphtophenazoniumchlorid fluor. in Alcohol schwach ziegelroth (siehe auch: Rosinduline).[9])
Diaminophenyltolylmethan fluor. in festem Zustande braun.[10])
Diaminopyromellithsäureester fluor. gelöst gelbroth.[11])
o-o'-Diaminostilben fluor. gelöst violett.[12])
Diaminoterephtalsäureester fluor. gelöst grün bis gelb.[13])
9.10-Diamylen-anthracenbihydrür fluor. in allen organischen Lösungsmitteln blau.[14])
Dianilino-diphenylfluorindin fluor. in ammoniakalischer, alcoholischer und ätherischer Lösung äusserst intensiv zinnoberroth, in Schwefelsäure roth.[15])
Dianisalaceton fluor. in Schwefelsäure roth.[16])

---

1) F. Kehrmann und E. Misslin, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1224—1233 (1901).
2) C. Baezner, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 2650—2653 (1906).
3) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
4) R. Nietzki und O. Ernst, Ber. chem. Ges. **23**. p. 1854 (1890). — R. Nietzki. ib. **28**. p. 2972 (1895). — Kauffmann, Buch p. 66.
5) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie. **5**. p. 142—169 (1906).
6) F. Kehrmann und A. Saager. Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 475—484 (1903).
7) F. Ullmann und J. Broido, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 356—369 (1906).
8) F. Ullmann und H. W. Ernst, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 298—310 (1906).
8) F. Kehrmann und P. Nuesch, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 3099—3104 (1901).
10) H. Klinger, Ber. chem. Ges. **16**. p. 941—946 (1883).
11) J. M. Nef, Lieb. Ann. **237**. p. 26 (1887).
12) J. Thiele und Dimroth, Ber. chem. Ges **28**. p. 1412 (1895). — C. A. Bischoff. Ber. chem. Ges. **28**. p. 1079 (188). — Kauffmann, Buch p. 43.
13) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **39**. p. 430 (1886).
14) E. Jungermann, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2868—2873 (1905).
15) E. Jungermann, Ber. chem. Ges. **38**. 3. p. 2868—2873 (1905).
16) F. Kehrmann und B. Guggenheim, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1217—1224 (1901).

Dianisalketon fluor. in Eisessig roth.

Dianthracen siehe p. 1027.

1.2.1'.2'-Dinaphtacridin fluor. in Alcohol blau, in Benzol stark dunkelgrün, in Schwefelsäure blaugrün.[1]

Diazoresorufin fluor. in alcalischem Alcohol zinnoberroth[2]), ebenso das Aethylderivat,[3] Lubarsch[4]) findet an ammoniakalischer wässriger Lösung eine Fluorescenzbande 676 bis 572 mit Maximum bei 606. Alle drei Absorptionsbezirke sind fluorescenzfähig.[5]

Diazoresorzin fluor. in Alcalien braun.[6]

Dibenzalacetonketochlorid fluor. in Schwefelsäure blauroth.[7]

Dibenzalanthracen fluor. in Chloroform blau.[8]

Dibenzalcyclopentan liefert mit Ammoniak Verbindungen, die stark blau oder grün fluor.[9]

Dibenzoylbernsteinsäure, das Dilacton der — fluor. in heissem Alcohol intensiv blauviolett.[10]

α-Dibenzylcarbonsäure-anhydrid fluor. in festem Zustande dunkelgrün.[11]

Dibenzyltoluol fluor. unverdünnt und gelöst in Alcohol, Aether, Chloroform und Benzol.[12]

Dibiphenylenpyron fluor. in verdünnten Lösungen zart blau.[13]

Dibromanthracen fluor. in Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.[14]

Dibromanthracendisulfosäure fluor. in wässriger Lösung.[15]

Dibromazoresorcinbromhydrat fluor. in Alcohol braunroth.[16]

Dibromdinitrofluorescein, Alcalisalze des — fluor. in Wasser sehr schwach, in Alcohol schwach.[17]

Dibromdioxyfluorescein fluor. in Natriumacetat schwach grün. Alcalien zerstören die Fluorescenz,[18] der Aether des — fluor. in Alcohol stark grün.[19]

1) A. Bayer und V. Villiger, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 1189—1201 (1902).
2) F. Straus und O. Ecker, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 2977—3006 (1906).
3) F. Ullmann und A. Fedvadjin, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 1027—1031 (1903).
4) H. Brunner und Ch. Krämer, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1847—1866 (1889).
5) P. Weselsky, Lieb. Ann. **162**. p. 273—292 (1872).
6) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874)
7) P. Weselsky, Lieb. Ann. **162**. p. 273—292 (1872).
8) F. Straus und O. Ecker, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 2977—3004 (1906).
9) Curt Mentzel, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 1499—1506 (1903).
10) A. Baeyer und W. H. Perkin, Ber. chem. Ges. **17**. p. 59—66 (1884).
11) C. L. Reimer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 1802—1807 (1881).
12) E. Weber und Th. Zincke, Ber. chem. Ges. **7**. p. 1154—1457 (1874).
13) R. Meyer und O. Spengler, Ber. chem. Ges. **38**. 1. p. 950—953 (1905).
14) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **13**. p. 913—917 (1880).
15) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **3**. p. 359 (1870).
16) H. Brunner und Ch. Krämer. Ber. chem. Ges. **17**. p. 1847—1866 (1884)
17) R. Meyer, Festschrift p. 181.
18) J. Thiele und C. Jaeger, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2617—2620 (1901).
19) N. Osorowitz, Ber. chem. Ges. **36**. 1. 1076—1084 (1903).

Dibrom-dioxy-pentanthren fluor. in alcalischen Lösungen.[1])

Dibromdioxyphtalimid fluor. in wässriger alcoholischer Lösung schön grün.[2])

Dibromfluorescein fluor. in alcalischer Lösung schwach grün,[3]) die Alcalisalze des — fluor. in Wasser schwach, in Alcohol stark,[4]) das *Na*-Salz fluor. in Wasser stark gelblichgrün.[5])

Dibromoxypyridin fluor. in Sodalösung intensiv grün.[6])

Dibutyloctohydrophenanthrolin fluor. in Alcohol stark grün.[7])

Dichinolin fluor. in concentrirter Schwefelsäure blau.[8])

α-Dichinolinjodmethylsulfat fluor. in Wasser intensiv blauviolett.[9])

Dichloranthracen fluor. (wie zuerst Gräbe und Liebermann bemerkten[10]), in Benzol stark, in Alcohol und Aether schwächer blau, ebenso in festem Zustande. Hagenbach[11]) findet im Fluorescenzspectrum der alcoholischen Lösung sechs Banden: Beginn des Spectrums schwach bei 670, deutlich bei 638, Max. I 596, Min. I 560, Max. II 525, Min. II 510, Max. III 488, Min. III 474, Max. IV 455, Min. IV 440, Max. V 430, Min. V 420, Max. VI 408, Ende 400. Die Erregung beginnt bei 416 mit einem Maximum bei 397 und erstreckt sich bis 380. Von den Banden des Fluorescenzspectrums ist I die stärkste, II, III, IV, V sind schwächer und unter sich gleich, viel schwächer ist VI.

Dichloranthracendisulfosäure fluor. ebenso wie die Salze der — in Wasser intensiv blau.[12])

Dichloranthracendisulfosaures-*Na* fluor. lebhaft violett. In 0.01% wässriger Lösung ist Eisenfunkenlicht im Bereich 500 bis 380 wirksam.[13])

Di-p-chlorcinnamenyl-dichlor-methan fluor. in Schwefelsäure stark blutroth.[14])

Dichlordioxyphtalimid fluor. in wässrig alcoholischer Lösung schön grün.[15])

Dichlor-diphenyl-fluorindin fluor. in Alcohol roth.[16])

---

1) C. Liebermann und Th. Lanser, Ber. chem. Ges. **34**. p. 1543—1553 (1901).
2) J. Thiele und Fr. Günther, Lieb. Ann. **344**. p. 45—66 (1906).
3) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1230—1239 (1876).
4) R. Meyer, Festschrift p. 181.
5) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 7.
6) W. Königs und R. Geigy, Ber. chem. Ges. **17**. p. 589—595 (1884).
7) H. Schiff und A. Vanni, Lieb. Ann. **253**. p. 319—353 (1889).
8) W. Roser, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1817—1820 (1884).
9) E. Ostermayer und W. Henrichsen, Ber. chem. Ges. **17**. p. 2444—2448 (1884).
10) C. Gräbe und C. Liebermann, Lieb. Ann. Suppl. **7**. p. 257—322 (1869).
11) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 385 (1882).
12) C. Gräbe und C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **3**. p. 636—637 (1870).
13) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 14, p. 69.
14) F. Straus und O. Ecker, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 2977—3006 (1906).
15) J. Thiele und Fr. Günther, Lieb. Ann. **347**. p. 45—66 (1906).
16) F. Kehrmann und B. Guggenheim, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1217—1224 (1901).

Dichlorfluorescein (im Phtalsäurerest subst.), das *Na*-Salz fluor. in Wasser stark gelblichgrün.[1])

p-Dichlor-ketochlorid fluor. in Schwefelsäure blutroth.[2])

α-Dichlorpyren fluor. in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol, Chloroform, Benzin, Essigäther und heissem Eisessig grün, in heissem Alcohol blau, in concentrirter Schwefelsäure intensiv veilchenblau.[3])

Dichlortetrabromfluorescein, Alcalisalze des — fluor. in Wasser schwach, in Alcohol stark.[4]) Nach von Tappeiner und Jodlbauer[5]) fluor. das *Na*-Salz in Wasser gelbgrün (*Cl* im Phtalsäurerest, *Br* in den Resorcinresten substituirt).

Dichlortetrabromfluoresceinäthylester, *Na*-Salz fluor. in Wasser goldgelb.[6])

Dichlortetrajodfluorescein, Alcalisalze des — fluor. sehr schwach in Alcohol, nicht in Wasser.[7]) Nach von Tappeiner und Jodlbauer[8]) fluor. das *Na*-Salz in Wasser moosgrün (*Cl* im Phtalsäurerest, *Br* in den Resorcinresten substituirt).

Dichroine fluor. in Lösungen.[9])

Dichromatinsäure (Bougarel) siehe § 15, p. 31.

Dicinnamenyl-chlor-carbinol-anhydrid fluor. in Schwefelsäure braunroth.[10])

Diconchinin fluor. in schwefelsaurer Lösung wie Chinin.[11])

Dicyanhydrochinon fluor. in alcalischer Lösung grün.[12])

o-Dicyanhydrochinon fluor. in Wasser schwach blau, bei Zusatz von Leitungswasser himmelblau, von Säuren schwach violett, in Alcalien, auch in Soda sehr stark grün.[13])

Dicyanhydrochinondimethyläther fluor. stark violett in Alcoholen und Eisessig, schwächer violett in Aceton und Benzol, in Aether sehr schwach violett.[14])

Dicyannaphtalin fluor. in Alcohol und Aether grüngelb.[15])

---

1) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 7.
2) F. Straus und O. Ecker, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 2977—3006 (1906).
3) G. Goldschmiedt und Wegscheider, Ber. Wien. Akad. **87**. 2. p. 666(1873). — Ber. chem. Ges. **6**. p. 1501—1506 (1873).
4) R. Meyer, Festschrift, p. 181.
5) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 9.
6) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 12.
7) R. Meyer, Festschrift, p. 181.
8) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 10.
9) H. Brunner und P. Chruit, Ber. chem. Ges. **21**. p. 249—255 (1888).
10) F. Straus und O. Ecker, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 2977—3006 (1906).
11) O. Hesse, Ber. chem. Ges. **10**. p. 2152—2162 (1877).
12) J. Thiele und Fr. Günther, Lieb. Ann. **347**. p. 45—66 (1906).
13) J. Thiele und J. Meisenheimer, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 675—676 (1901).
14) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77. (1906).
15) L. Darmstädter und H. Wichelhaus, Lieb. Ann. **152**. p. 307—311 (1869).

Dicyanoxyhydrochinon fluor. in Alcohol nicht, wohl aber in alcohol. wässriger Lösung schwach blau.[1])

Dicyanpyren fluor. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln stark grün.[2])

Didym, das Chlorür und Sulfat fluor. gelöst dunkelblau in dem Lichte eines *Cd*-Funkens, wenn *Yb*-haltig grünblau.[3])

Didymglas fluor. in Sonnenlicht oder in elektrischem Lichte hellroth mit messbarer Dauer. Das Spectrum besitzt vier Maxima bei 650—610 555—500, 485—470, 455—430, die durch die Absorption des Glases entstehen sollen. Das Spectrum besteht aus dem im Grün gelegenen Fluorescenzlicht des gewöhnlichen Glases plus dem Fluorescenzlicht des Didymsilicates. Dieses wird durch gelbe Strahlen aus der Gegend der *D*-Linien angeregt.[4])

α-δ-Difuryl-fulgid fluor. in Chloroform grün. Siehe Fulgide.

Dihydroanthracencarbonsäure fluor. fest und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln blau.[5])

Dihydrochinoxaline fluor. in organischen Lösungsmitteln.[6])

Dihydrocollidincarbonsäurediäthylester fluor. in kaltem Eisessig, nicht in warmem oder in anderen Lösungsmitteln.[7])

Dihydro-α-naphtinolin fluor. in organischen Mitteln und Säuren grünlich.[8])

Dihydrophenanthridin fluor. in Alcohol und Aether blau.[9])

Dihydroxylchinin fluor. in salpetersaurer Lösung blau.[10])

Dihydrotolualloxazin fluor. in Ammoniak, Wasser, Alcalien und Soda grünlichblau.[11])

Diisopropylanthracen fluor. in Aether, Chloroform und Benzol grün.[12])

Dijodfluorescein (in den Resorcinresten subst.) das *Na*-Salz fluor. in Wasser moosgrün.[13])

p-Dijodketochlorid fluor. in Schwefelsäure grün.[14])

Diketohydrochinazolin fluor. ebenso wie seine 3-Alkyl- und 3-Phenylderivate in alcalischem Alcohol blau bis violett.[15])

---

1) J. Thiele und Fr. Günther, Lieb. Ann. **347**. p. 45–66 (1906).
2) Guido Goldschmied und Wegscheider, Monatshefte für Chemie **4**. p. 237—261. — Noack, p. 82.
3) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 261—294 (1880).
4) E. Lommel, Wiedem. Ann. **24**. p. 288—292 (1885)
5) E. Börnstein, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2609—2613 (1813).
6) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **21**. p. 719—723 (1891).
7) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2941—2946 (1904).
8) A. Reissert, Ber. chem. Ges. **27**. p. 2257 (1894).
9) A. Pictet und H. Ankersmit, Lieb. Ann. **266**. p. 151 (1891).
10) Noack, p. 119. — Kerner, Chem. Centralbl. 1869, p. 675
11) O. Rühling, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1650—1653 (1899).
12) Errera, Gazz. chim. Ital. **14**. p. 280 (1896).
13) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer Buch, p. 7.
13) F. Straus und O. Ecker, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 2977—3006 (1906).
15) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **36**. p. 1062 (1903). — Buch p. 28.

p-Diketomethylentetracarbonsäureäthylester, Phenazin des — fluor in Alcohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwach blau.[1])

1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäureester, Phenazin des — fluor. in Chloroform schön grün.[2])

1.4-Dimethoxy-acetophenon fluor. in Aethyl- und Methylalcohol nicht sehr stark violett, in Isobutylalcohol stark violett, in Benzylalcohol stark blau. Erwärmen schwächt die Fluorescenz.[3])

1.3-Dimethoxy-3'-aethoxyflavon .fluor. in conc. Schwefelsäure schwach grünlich.[4])

2.3-Dimethoxy-anthracen fluor. in alcoholischer Lösung schön blau.[5])

2.5-Dimethoxybenzal-indandion fluor. fest ziegelroth (Blauscheibe), gelöst in Ligroin grün, in Aether und Benzol gelbgrün, in Chloroform grünstichig gelb, in Benzoesäureester gelb, in Aceton und i-Butylalcohol rothstichig gelb, in Aethylalcohol und Eisessig gelbroth.[6])

2.5-Dimethoxy-benzaldehyd fluor. in Lösungen.[7])

2.5-Dimethoxy-1'-benzylstilben fluor. in Alcoholen, Eisessig, Aceton, Chloroform, Aether und Benzol violett oder blau.[8])

2.5-Dimethoxy-7'-cyanstilben fluor. fest, ähnlich wie Bariumplatincyanür oder Urankaliumsulfat grünlichgelb. Lösungen fluoresciren mässig stark blau, in Ligroin und Aether mehr violett, in Alcohol grünlich.[9])

2.5-Dimethoxydesoxybenzoin (Phenylacetylhydrochinondimethyläther) fluor. in i-Butylalcohol violettstichig blau, in Benzylalcohol schwächer und blau, in Methylalcohol sehr schwach blau, nicht in Benzol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig.[10])

4.2'-Dimethoxy-diphenylamin-2-carbonsäure fluor. in warmer Schwefelsäure grün.[11])

p-p'-Dimethoxydiphenylbutadien fluor. krystallisirt violett.[12])

Dimethoxyeosin = Tetrabromdimethoxyfluorescein.

2.3'-Dimethoxyflavanon fluor. in Alcohol bläulich.[13])

2.4'-Dimethoxyflavanon fluor. in Alcohol bläulich.[14])

---

1) J. M. Nef, Ber. chem. Ges. **17**. p. 516—520 (1886).
2) W. Dieckmann, Ber. chem. Ges. **35**. p. 3201—3217 (1902).
3) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **38**. p. 789—793 (1905).
4) St. von Kostanecki und J. Steuermann, Ber. chem. Ges. **34**. p. 109—112 (1901).
5) K. Lagodzinski, Lieb. Ann. **342**. p. 90—111 (1905).
6) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **40**. p. 2341—2352 (1907).
7) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **40**. p. 2341—2352 (1907).
9) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—76 (1906).
9) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **40**. p. 2341—2352 (1907).
10) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906).
11) F. Ullmann und H. Kipper, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2120—2126 (1905).
12) H. von Pechmann und Hanke, Ber. chem. Ges. **34**. p. 361 (1901).
13) St. von Kostanecki und A. Ottmann, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 957—960 (1904).
14) St. von Kostanecki und M. L. Stoppani, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 781—784 (1904)

3'.4'-Dimethoxy-flavon fluor. in alcohol. Lösung intensiv violett.[1])
1.3-Dimethoxy-flavonol fluor. in Schwefelsäure grünlich.[2])
3.2'-Dimethoxy-flavonol fluor. in Schwefelsäure hellblau.[3])
2.4'-Dimethoxy-flavonol fluor. in Schwefelsäure stark grün, in Alcohol bläulich.[4])
3.3'-Dimethoxy-flavonol fluor. in Schwefelsäure schwach hellgrün.[5])
3.4'-Dimethoxy-flavonol fluor. in Schwefelsäure intensiv hellgrün.[6])
Dimethoxyfluorescein fluor. in Wasser und Alcalien mässig stark.[7])
2.5-Dimethoxy-1'-methopropenylbenzol fluor. in Alcoholen schwach violett.[8])
2.5-Dimethoxy-1'-methovinylbenzol fluor. in Alcohol blau.[9])
2.4-Dimethoxy-1'-methylstilben fluor. in Lösungen.[10])
2.5-Dimethoxy-7-methylstilben fluor. schwach grünlich, in Äthylalcohol violett.[11])
3'.4'-Dimethoxy-α-naphtoflavonol fluor. in Schwefelsäure grün, das Acetyl des — in Alcohol bläulich.[12])
3.4'-Dimethoxy-1-oxyflavon fluor. in Schwefelsäure grünlich.[13])
3.4-Dimethoxy-phenanthren-8.9-dicarbonsäure fluor. in Eisessig stark grün.[14])
α-(m-p-dimethoxyphenyl)-$\delta\delta$-dimethylfulgid fluor. in Chloroform schön grün. Siehe Fulgide.[15])
1.3-Dimethoxy-piperonalbromcumaron fluor. in einem Pyridin-Alcohol-gemisch grün.[16])
o-o'- und p-p'-Dimethoxystilben fluor. gelöst blau.[17])
2.5-Dimethoxy-zimmtsäure fluor. nach Schnell[18]) grün, nach Kauff-

1) J. Berstein, C. Fraschina und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. 38. 2. p. 2177—2182 (1905).
2) St. von Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor, Ber. chem. Ges. 37. 2. p. 2803—2806 (1904).
3) St. von Kostanecki und A. von Szlagier, Ber. chem Ges. 37. 4. p. 4155—4158 (1904).
4) St. von Kostanecki und M. L. Stoppani, Ber. chem. Ges. 37. 1. p. 781—784 (1904).
5) St. von Kostanecki und A. Widmer, Ber. chem. Ges. 37. 4. p. 4159—4161 (1904).
6) K. Zuppen und St. von Kostanecki, Ber. chem Ges. 37. 4. p. 4161—4163 (1904).
7) A. Friedl, Ch. Weizmann, Max Wyler, J. chem. Soc. 91. p. 1584—1586 (1907).
8) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. 40. p. 2341—2352 (1907).
9) Kauffmann, Buch, p. 43.
10) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. 38. p. 789—793 (1905).
11) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. 40. p. 2341—2352 (1905).
12) P. Bigler und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. 39. 3. p. 4034—4037 (1906).
13) J. Czajkowski, St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. 33. 2. p. 2420—2424 (1900).
14) R. Pschorr, Ber. chem. Ges. 39. 3. p. 3106—3124 (1906).
15) St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. 32. 2. p. 2260—2269 (1899).
16) Kapp, Ber. chem. Ges. 25. p. 602 (1392). — Elbs, J. pract. Chem. (2). 47. p. 68 (1893). — Kauffmann, Buch, p. 43.
17) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. 40. p. 2341—2352 (1907).
18) H. Schnell, Ber. chem. Ges. 17. p. 1387 (1884).

mann[1]) in Aether violett, in Ligroin violett, in Benzol, Benzinsäureester, Chloroform, Aceton blauviolett, in Alcohol himmelblau, in Eisessig blaugrün, fest bläulichgrün (Blauscheibe), Zusatz von Natronlauge verschiebt in Alcohol die Farbe nach violett.

Dimethyl-acetamido-naphtacridinium-methylsulfat fluor. in Schwefelsäure stark.[2])

2'.10-Dimethyl-3'-acetamino-9-phenyl-1.2-naphtacridin-chlorür fluor. in Wasser und in Alcohol grün, das — Nitrat in Schwefelsäure grün.[3])

2.7-Dimethylacridin fluor. in Alcohol, Benzol, Pyridin grün, in Schwefelsäure leuchtend grün, in verdünnten Säuren bläulichgrün,[4]) nach Ullmann[5]) in Alcohol schwach blau, in Ligroin grün, das Nitrat in Alcohol grün.

Dimethyläsculetin fluor. in Aether und alcalischer Lösung blau.[6])

β-Dimethylamido-α-brom-β-methylcumarin fluor. in Eisessig, Alcohol, Chloroform etc. grünlich.[7])

p-Dimethylamido-β-methylcumarilsäure fluor. in Alcalien blau.[8])

p-Dimethylamido-β-methylcumarin fluor. in den meisten Lösungsmitteln, besonders Aether stark blau, in conc. Salzsäure schwach kupferroth.[9])

Dimethylamidomethylphenazin fluor. in Alcohol gelbroth, in Chloroform grün, in Aether goldgelb.[10])

2'.10-Dimethyl-3'-amido-1.2-naphtacridiniumnitrat fluorescirt in Schwefelsäure grün.[11])

2.7-Dimethyl-6-aminoacridin fluor. in Alcohol leuchtend grün, das Acetylderivat in Eisessig grün.[12])

Dimethylaminodiphenylchinoxalin fluor. in Alcohol grünlichgelb, in Benzol rein grün.[13])

Dimethylamino-methylaziminobenzol fluor. in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, veilchenblau.

β-Dimethylamino-β-methylcumarin fluor. in neutraler und alcalischer Lösung blau.

---

1) F. Ullmann, und E. Naef, Ber. chem. Ges. 33. 2. p. 2470—2475 (1900).
2) F. Ullmann, N. A. Racowitza und M. Rozenband, Ber. chem. Ges. 35. 1. p. 317—325 (1902).
3) O. Haase, Ber. chem. Ges. 36. 1. p. 588—590 (1903).
4) F. Ullmann, Ber. chem. Ges. 36. 1. p. 1017—1027 (1903).
5) W. Will, Ber. chem. Ges. 16. p. 2106—2109 (1883).
6) H. von Pechmann und M. Schaal, Ber. chem. Ges. 32. 3. p. 3690—3699 (1899).
7) H. von Pechmann und M. Schaal, Ber. chem. Ges. 32. 3. p. 3690—3699 (1999).
8) H. von Pechmann und M. Schaal, Ber. chem. Ges. 32. 3 p. 3690—3699 (1899).
9) A. Bernthsen und H. Schweitzer, Lieb. Ann. 236. p. 332—350 (1886).
10) F. Ullmann und E. Naef, Ber. chem. Ges. 36. 2. p. 2470—2475 (1900).
11) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. 37. p. 2612—2617. (1904).
12) J. Pinnow und Koch, Ber. chem. Ges. 30. p. 2855 (1897). — Kauffmann, Buch, p. 75
13) H. von Pechmann und M. Schaal, Ber. chem. Ges. 32. p. 3690 (1899).

3'-Dimethylamino'-10'-methyl-naphtacridiniumchlorid fluorescirt in Alcohol grün.[1])

3'-Dimethyl-amino-1.2-naphtacridin fluor. in Schwefelsäure und kaltem Alcohol grün, in Aether und Benzol blaugrün; das Chlorhydrat des — fluor. in Alcohol grün.[2])

Dimethylaminophenoaminonaphtoxazoniumchlorid fluor. in Alcohol stark roth.[3])

3'-Dimethylamino-9-phenyl-1.2-naphtacridin fluorescirt in Alcohol leuchtend grün, das Chlorhydrat in Alcohol grün.[4])

Dimethylaminotoluaminophenoxazoniumchlorid fluor. roth.[5])

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] fluor. in Aethyl-Methylalcohol, Aceton, Chloroform schwach, nicht in Eisessig.[6])

2.3-Dimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] fluor. in Schwefelsäure blauviolett.[7])

Dimethylanthracen fluor. in Krystallform blauviolett. Siehe auch p. 1027.[8])

Dimethylanthramin fluor. in Alcohol grün.[9])

Dimethylanthrarufin fluor. intensiv in concentrirter Schwefelsäure.[10])

Dimethylaposafranin, Chlorid des — fluor. in Alcohol stark feuerroth, nicht in Wasser; das Acetylderivat fluor. in Alcohol schwach ziegelroth.[11])

Dimethylcyanjodid fluor. in Alcohol und Wasser roth.[12])

2.7-Dimethyl-3.6-diacetamino-acridin fluor. in conc. Schwefelsäure blaugrün.[13])

2.7-Dimethyl-3.6-diacetoxyacridin fluor. als Chlorhydrat in Alcohol und Eisessig.[14])

Dimethyldiamidotoluphenazinchlorid (Toluylenroth, Neutralroth) fluor. in wässriger Lösung schwach orangegelb.[15])

2.7-Dimethyl-3.6-diaminoacridin fluor. in Alcohol und Schwefelsäure

---

1) F. Ullmann und A. Marié, Ber. chem. Ges. 43. 3. p. 4307—4322 (1901).

2) F. Ullmann und A. Marié, Ber. chem. Ges. 43. 3. p. 4307—4322 (1901).

3) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie 5. p. 162—169 (1906).

4) F. Ullmann und M. Rozenband, B. Mühlhausen, E. Gretter, Ber. chem. Ges. 35. 1. p. 326—340 (1902).

5) J. Formánek, Zeitschrift für Farbenindustrie 5. p. 142—169 (1906).

6) C. Bülow und J. Deiglmayr, Ber. chem. Ges. 37. 2. p. 1791—1800 (1904).

7) C. Bülow und J. Deiglmayr, Ber. chem. Ges. 37. 2. p. 1791—1800 (1904).

8) A. van Dorp, Ber. chem. Ges. 5. p. 674—677 (1872).

9) A. Bollert, Ber. chem. Ges. 16. p. 1635—1642 (1883).

10) St. von Kostanecki und H. von Niementowsky, Ber. chem. Ges. 18. p. 235—257 (1885).

11) F. Kehrmann und A. Wetter, Ber. chem. Ges. 31. 1. p. 966—977 (1898).

12) Noack p. 60.

13) F. Ullmann und A. Marié, Ber. chem. Ges. 34. 3 p. 4307—4322 (1901).

14) F. Ullmann und R. Fitzenkam, Ber. chem. Ges. 38. 4. p. 3787—3796 (1905).

15) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 15.

stark blaugrün, das Chlorhydrat des — fluor. in heissem Wasser und Alcohol grün.[1])

Dimethyldiaminophenoxazoniumchlorid fluor. in Alcohol stärker als Dimethyldiaminotoloxazoniumchlorid, mit rother Farbe.[2])

2.7-Dimethyl-3.6-dioxy-acridin fluor. in Alcalien schwach grün, in Alcohol, Eisessig, Schwefelsäure grün; das Mononatriumsalz fluor. grün, besonders in Alcohol.[3])

Dimethyldioxy-isoäthindiphtalid fluor. in Alcohol orange.[4])

Dimethylfluorindin (Tolufluorindin) fluor. roth, seine Salze violett.[5])

Dimethylgentisinsäure (Dimethylhydrochinoncarbonsäure) fluor. in Eisessig, Alcoholen und Wasser stark violett, Zusatz von Alcalien zur wässrigen Lösung schwächt die Fluorescenz.[6])

Dimethylgentisinsäure, Äthylester der — fluor. in Alcoholen und Eisessig kräftig, in anderen Lösungsmitteln schwächer violett.[7])

Dimethylgentisinsäureamid fluor. in Alcoholen, Eisessig und Wasser stark violett, nicht in andereu Lösungsmitteln.[8])

Dimethylgentisinsäure-2.5-dimethoxyphenylamid fluor. im Gegensatze zum Dimethylgentisinsäureamid nicht.[9])

Dimethylgentisinsäurenitril (Monocyanhydrochinondimethyläther) fluor. in Alcoholen oder in Eisessig schwach violett, in Aceton, Chloroform oder Aether sehr schwach, in Benzol unmerklich.[10])

Dimethylhomorhodamin fluor. in Alcohol schwächer als Triäthylrhodamin.[11])

Dimethylhydrochinoncarbonsäure = Dimethylgentisinsäure.[12])

Dimethylhydrochinondisulfosäure, das *Ba*-Salz fluor. in Wasser violett.[13])

C-*N*-Dimethyl-5.6-imidazolonnaphtophenazin fluor. in Aether schwach grün.[14])

Dimethyl-leukothionin fluor. in Alcohol blauroth.[15])

Dimethylnaphteurhodin fluor. in Alcohol blauroth, in Benzol gelbgrün, in warmem i-Butylalcohol gelblich, in kaltem röthlich. Vergl. § 704, p. 1019 [16])

---

1) F. Ullmann und A. Marié, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4307—4322 (1901).
2) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
3) F. Ullmann und R. Fitzenkam, Ber. chem. Ges. **38**. 4. p. 3787—3796 (1905).
4) C. Liebermann und H. Voswinckel, Ber. chem. Ges. **37**. 3. 3344—3348 (1904).
5) R. Nietzki und J. Slaboszewicz, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 3727—3732 (1901).
6) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906).
7) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906).
8) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **333**. p. 30—77 (1906).
9) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906).
10) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906).
11) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
12) H. Kauffmann, Lieb. Ann, **344**. p. 30—77 (1906).
13) A. Kariof, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1673—1677 (1880).
14) F. Kehrmann und F. Zimmerli, Ber. chem. **31**. 2. p. 2405—2412 (1898).
15) R. Gnehm und F. Kaufler, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 1016 - 1020 (1906).
16) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904).

α-Dimethylnaphtylamin fluor. petroleumähnlich. [1])

Dimethyl-α-naphtylamin und Dimethyl-β-naphtylaminfluor. in Alcohol blauviolett, in Benzol nicht sichtbar. [2])

Dimethyl-β-naphtylamin-8-sulfosäure fluor. stark blau in Alcohol und Wasser. [3])

Dimethylorthotoluthioninchlorid fluor. stärker in Alcohol als Dimethylmetatoluthioninchlorid. [4])

α-(Dimethyl-oxyphenyl)-δδ-diphenyl-fulgid fluor. als Allo- und Iso-Form in Chloroform sehr schwach grün resp. stark blaugrün. Siehe Fulgide.

4'.4"-Dimethyl-phenacylidenflaven fluor. in conc. Schwefelsäure grün. [5])

Dimethylphenylacridin fluor. in Methyl-, Aethyl- und Amylalcohol bläulich, in Schwefelsäure stark grün, das Chlorhydrat nach Ammoniakzusatz in Wasser violett, in Chloroform grün, das Sulfat in Wasser und Alcoholen intensiv grün. [6])

Dimethylphenylmethan fluor. unverdünnt und mit Aether gemischt violett. [7])

α-α-Dimethyl-δ-phenyl-δ-methylfulgid, primäres und Allo- fluoresciren in Chloroform schwach blau. Siehe Fulgide.

1.7-Dimethylphenylxanthon fluor. in Schwefelsäure grün. [8])

Dimethylpyrrol fluor. gelöst schwach violett. [9])

Dimethyltetrahydrophenanthrolin fluor. in Alcohol grün. [10])

Dimethylthionin fluor. in Alcohol roth, das Chlorid in Wasser rothbraun. [11])

Dimethylthionolin = Methylenviolett fluor. in Alcohol, Chloroform und Aether braunroth. [12])

α-β-Dimethylumbelliferon fluor. in Alcalien und Schwefelsäure blau. [13])

1.2.2'.1'-Dinaphtacridin fluor. in Alcohol stark blau, in Eisessig blau, in Benzol blauviolett, in Schwefelsäure blaugrün, das Nitrat in Alcohol grün. [14])

Dinaphtacridon fluor. in Methylalcohol und conc. Schwefelsäure grün. [15])

---

1) E. Bamberger nnd H. Hellwig, Ber. chem. Ges. **22**. p. 1311—1317 (1889).
2) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904).
3) C. Smith, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. p. 1505—1512 (1896).
4) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
5) W. Feuerstein und St. von Kostanecki, Ber. chem Ges. **31**. 1. p. 705—710 (1898).
6) R. Meyer und R. Gross, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 2352—2371 (1899).
7) J. Weiler, Ber. chem. Ges. **7**. p 1181—1189 (1874).
8) W. Feuerstein und A. Lipp, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 3252—3284 (1902).
9) A. Pictet und Crepieux, Ber. chem. Ges. **28**. p. 1904 (1895).
10) H. Schiff und A. Vanni, Lieb. Ann. **253**. p. 315 (1889).
11) A. Bernthsen und A. Goske, Ber. chem. Ges. **20**. p. 924—934 (1887).
12) A. Bernthsen, Lieb. Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
13) H. von Pechmann nnd C. Duisberg, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2119—2228 (1883).
14) F. Ullmann und A. Fetvadjin, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 1027—1031 (1903).
15) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. **28**. p. 3098 (1895).

Dinaphtoaposafranin, das m-Aethyl-derivat fluor. in Wasser und Alcohol, besonders in Alcohol intensiv feuerroth.[1])

Dinaphtophenylaposafranin, das m-Aethyl-derivat fluor. in Alcohol intensiv feuerroth.[2])

Dinaphtoresorufin fluor. in organischen Mitteln feuerroth, das Acetylderivat gelb.[3])

Dinaphtoxanthen fluor. in Schwefelsäure gelbgrün.[4])

γ-Dinaphtoxanthon fluor. in warmer Schwefelsäure, nicht in kalter.[5])

α-α-Dinaphtyl fluor. in Alcohol nach Korn[6]) blau, nach Julius[7]) grün.

β-β-Dinaphtyl fluor. fest schwach blau, gelöst in heissem Benzol und in Schwefelkohlenstoff blau.[8])

$\alpha\alpha$-Dinaphtyläthan (symm.) fluor. in Alcohol grünblau, geschmolzen moosgrün.[9])

Dinaphtyläther fluor. in Chloroform, Eisessig, Alcohol und Aether meergrün.[10])

β-Dinaphtylamin fluor. in heissem Alcohol, Eisessig und Benzol intensiv blau.[11])

β-Dinaphtylenoxyd fluor. fest schwach grünlich.[12])

α-Dinaphtylentetrasulfonsäure fluor. in Wasser blau, schwächer fluor. die β-Säure.[13])

α-Dinaphtyloxyd, der Aether des — fluor. in Alcohol, Eisessig, Benzol und Aether schwach blau.[14])

Dinitronaphtylamin fluor. bläulich in ammoniakalisch-alcoholischer Lösung.[15])

Dinitrothiophen fluor. in alcalischem Alcohol blauviolett.[16])

Dioenanthyliden-toluylendiamin fluor. in Alcohol schwach grün.[17])

Diogen siehe p. 1027.

Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure fluor. in alcoholischer Lösung.[18])

α-Dioxyanthracen = Chrysazol.

---

1) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **31**. 2. p. 2485—2489 (1898).
2) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **31**. 2. p. 2485—2489 (1898).
3) F. Kehrmann, Ber. chem. Ges. **29**. p. 2317 (1896), **28**. p. 357 (1895).
4) R. Wolff, Ber. chem. Ges. **26**. p. 84—87 (1893).
5) E. Strohbach, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4136—4146 (1901).
6) O. Korn, Ber. chem. Ges. **17**. p. 3019—3026 (1884).
7) P. Julius, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2549—2552 (1886).
8) C. Smith, Journ. chem. Soc. **47**. p. 104 (1870).
E. Bamberger und F. Chattaway, Lieb. Ann. **284**. p. 52—80 (1894).
9) E. Bamberger und W. Lodter, Ber. chem. Ges. **21**. p. 51—56 (1888).
10) A. Claus und O. Volz, Ber. chem. Ges. **18**. p. 3454—3162 (1885).
11) V. Merz und W. Weith, Ber. chem. Ges. **14**. p. 187—202 (1881).
12) A. P. Dianin, Ber. chem. Ges. **8**. p. 166 (1875), **15**. p. 1194 (1882).
13) C. Knecht und Unzeitig, Lieb. Ann. **209**. p. 134. (1880.
14) V. Merz und W. Weith, Ber. chem. Ges. **14**. p. 187—202 (1881).
15) K. Scheid, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1813—1818 (1901).
16) V. Meyer und O. Stadler, Ber. chem. Ges. **17**. p. 2778—2780 (1884).
17) H. Schiff und A. Vanni, Lieb. Ann. **140**. p. 97, **159**. p. 64, **253**. p. 319—353 (1889).
18) J. Lifschütz, Ber. chem Ges. **17**. p. 891—909 (1884).

β-Dioxyanthracen = Anthrarufol fluor. in Alcohol intensiv blau.[1])
2.3-Dioxyanthracen fluor. in verdünntem Alcohol röthlich blau.[2])
Dioxyanthranol fluor. in Alcalien grün.[3])
2.3-Dioxy-anthranol fluor. schwach grün in Alcalien und Ammoniak.[4])
2.4-Dioxybenzal-malonitrit fluor. in Alcohol, Eisessig und Schwefelsäure stark grün, in Natronlauge schwach blau.[5])
Dioxycumarin fluor. in alcalischer Lösung blau.[6])
3.4-Dioxy-cumarol (Daphnetin), das *Na*-Salz fluor. blau in Alcohol und Alcalien.[7])
4.5-Dioxy-cumarol (Aesculetin), das *Na*-Salz fluor. blau in Alcohol und Alcalien.[8])
9.10-Dioxy-9.10-diamyl-anthracenbihydrür fluor. in Lösungen blau.[9])
Dioxydiketonaphto-dihydropyrazol fluor. in allen Lösungsmitteln grüngelb, in Schwefelsäure braungelb.[10])
1.3-Dioxyflavon = Chrysin.
2.2'-Dioxyflavon fluor. in Schwefelsäure grün.[11])
2.3'-Dioxyflavon fluor. in Schwefelsäure sehr schwach grünlich.[12])
3.3'-Dioxyflavon fluor. in Schwefelsäure blau.[13])
2.4'-Dioxyflavon fluor. in conc. Schwefelsäure schwach grünlich, in Natronlauge grünlich gelb.[14])
3.4'-Dioxyflavon fluor. in Schwefelsäure intensiv blau.[15])
Dioxyflavonol fluor. in Schwefelsäure schön bläulich.[16])
2.4'-Dioxyflavonol fluor. in Natronlauge grünlich.[17])
3.3'-Dioxy-flavonol fluor. in Schwefelsäure schwach bläulich grün, in Natronlauge schwach grünlich.[18])

---

1) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1610—1618 (1878).
2) K. Lagodzinski, Lieb. Ann. **342**. p. 90—111 (1905).
3) H. Schrebsdorff, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2930—2931 (1902).
4) F. Hayduck, Ber. chem. Ges. **36**. 2. 2930—2936 (1903).
5) W. Walter, Ber. chem. Ges. **35**. 2. p. 1320—1321 (1902).
6) Const. Zwenger, Lieb. Ann. **115**. p. 1—18 (1860).
7) H. Kunze-Krause, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 1189—1198 (1898).
8) H. Kunze-Krause, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 1189—1195 (1898).
9) E. Jungermann, Ber. chem. Ges. **38**. 3. p. 2868—2873 (1905).
10) H. von Pechmann und E. Seel, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 2292—2300 (1899).
11) St. von Kostanecki und A. Seifart, Ber. chem. Ges. **33**. 2500—2504 (1900).
12) J. Blumenstein und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 1478—1484 (1900).
13) B. von Harpe und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 322—315 (1900).
14) St. von Kostanecki und S. Oderfeld, Ber. chem Ges. **32**. 2. p. 1926—1930 (1899).
15) St. von Kostanecki und F. W. Otius, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 321—325 (1899).
16) St. von Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **37**. 2. p. 2803—2806 (1904).
17) St. von Kostanecki und M. L. Stoppani, Ber. chem. Ges. **37**. p. 781—784 (1904).
18) St. von Kostanecki und A. Widmer, Ber. chem. Ges. **37**. 4. p. 4159—4161 (1904).

3.2'-Dioxy-flavonol fluor. in Schwefelsäure stark hellblau, in verdünnter Natronlauge stark hellgrün.[1])

3.4'-Dioxy-flavonol fluor. in Schwefelsäure blaugrün, in verdünnter Natronlauge grün.[2])

Dioxyfluorescein fluor. in Alkohol stark gelbgrün nicht in Alcalien.[3])

Dioxyfluorescein, Ammoniumsalz des — fluor. stark in Wasser mit dunkelgrüner Farbe, nicht in Alcalien.[4])

1.5-Dioxyhydroanthranol fluor. in Alcalien stark grün.[5])

6.7-Dioxyisochinolinmethylenäther fluor. in verdünnten Säuren grün.[6])

Dioxynaphtacenchinon (Isoäthindiphtalid) fluor. stark in Schwefelsäure.[7])

Dioxynaphtacenchinon-sulfosäure fluor. in Schwefelsäure und Borsäure intensiv grüngelb.[8])

α-Dioxynaphtalin fluor. in Aether bläulich, in Ammoniak mit Wasserzusatz smaragdgrün.[9])

2.6-Dioxynaphtalin fluor. in Natronlauge intensiv blau.[10])

2.7-Dioxy-naphtalin, der Monomethyläther[11]) des — fluor. in Schwefelsäure blaugrün, ebenso der Dimethyläther.[12])

3'.4'-Dioxy-α-naphtoflavonolmethylenäther fluor. in Alcohol blau, in Schwefelsäure sehr schwach grün.[13])

3'-4'-Dioxy-α-naphtoflavonol fluor. in Schwefelsäure grün.[14])

Dioxytoluol mit Phtalsäure-Anhydrid geschmolzen fluor. in Natronlauge grün.[15]).

p-Dioxyphenylenphtalid = Chinizarin.

Dioxyphtalimiddiacetat fluor. in Sodalösung grün.[16])

Dioxyphtalsäure fluor. in alkalischer Lösung tief gelb.[17])

Dioxy-tetramethylrosamin-sulfosäure fluor., namentlich in Essigsäure,

---

1) St. von Kostanecki und A. von Szlagier, Ber. chem. Ges. **38**. 4. p. 4155—4158 (1904).

2) K. Zuppen und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **37**. 4. p. 4161—4163 (1904).

3) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2299—2303 (1901)

4) J. Thiele und C. Jaeger, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2617—2620 (1901).

5) H. Pleus, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2923—2930 (1902).

6) P. Fritsch, Lieb. Ann. **286**. p. 1—26 (1895). — Kauffmann, Buch, p. 64.

7) W. Stadler, Ber. chem. Ges. **35**. 4. p. 3957—3964 (1902).
Chr. Deichler und Ch. Weizmann, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 719—718 (1903).

8) Chr. Deichler und Ch. Weizmann, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 719—718 (1903).

9) Clève, Bull. soc. chim. (2) **24**. p. 506 (1889).

10) Kauffmann, Buch p 46.

11) H. Bünzly und H. Decker, Ber. chem. Ges. **38**. 3. p. 3268-3273 (1905).

12) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **35**. p. 1421 (1902).

13) St. von Kostaneki, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 705—710 (1898).

14) P. Bigler und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 4034—4937 (1906).

15) C. Ullmann, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1957—1966 (1884).

16) J. Thiele und Fr. Günther, Lieb. Ann. **347**. p. 45—66 (1906).

17) J. Thiele und Fr. Günther, Lieb. Ann. **347**. p. 44—66 (1906).

leuchtend grün. Beim Kochen mit stärkeren Alcalien entsteht Oel, das himmelblau fluorescirt, wahrscheinlich das Carbinol des —.[1])

Dioxyuvitinsäure fluor. in Wasser blau.[2])

3.6-Dioxyxanthon fluor. in Alcalien intensiv violett, in Schwefelsäure schwach blau.[3]) 0.02 gr in 50 ccm Alcohol, angeregt mit *Hg*-Quarzlampe liefern ein Fluorescenzband zwischen 3900 und 4700 mit Maximum bei **4200.**[4])

3.6-Dioxyxanthondiacetat fluor. in concentr. Schwefelsäure und verdünnten Alcalien.[5])

2.4-Diphenyl-7-acetoxy-[1.4-benzoacetopyranol] fluor. in conc. Schwefelsäure grün, ebenso die Monoacetylverbindung.[6])

Diphenylacetylenmethylurein fluor. in Alcohol violett.[7])

Diphenyläthan fluor. unverdünnt blau.[8])

Diphenylamin fluor. nach Hagenbach in Alcohol schmutzig grün; das Spectrum zeigt drei Maxima bei 607, 511, 464, von denen das zweite das stärkste ist. Die Erregung beginnt bei 543, hat bei 527 ein schwaches und bei 447 ein starkes Maximum, nimmt dann allmählich nach dem Ultraviolett hin ab.[9])

Diphenylamin-Blau fluor. lavendelfarbig in verdünnter wässriger Lösung.[10])

p-Diphenylbenzol fluor. in Lösungen blau.[11])

Diphenylbenzofuran fluor. in Benzol grün.[12])

2.4-Diphenyl-7-benzoyloxy-[1.4-benzobenzoylpyranol] fluor. in conc. Schwefelsäure grün.[13])

Diphenylbutadien fluor. fest und in Lösungen intensiv violett.[14])

β-Diphenylcarbazol fluor. in Eisessig, Aether, warmem Benzol und besonders in Alcohol intensiv blauviolett.[15])

Diphenylchinoxalin fluor. in Alcohol stark grün.[16])

Diphenyldihydrochinoxalin fluor. in Aether und Benzol stark gelbgrün, wenn die Phenyle durch Furylgruppen ersetzt werden.[17])

---

1) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 2913—2929 (1903).
2) E. Jacobsen, Lieb. Ann. **195**. p. 265—292 (1878).
3) R. Meyer und A. Conzetti. Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 2103—2108 (1090).
4) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
5) R. Meyer and A. Conzetti, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 2103—2108 (1899).
6) C. Bülow und W. von Sicherer, Ber. chem. Ges. **34**. 2. 2368—2385 (1901).
7) R. Anschütz und Müller, Lieb. Ann. **284**. p. 33 (1895).
8) Al. Angelbis und R. Anschütz, Ber. chem. Ges. **17**. p. 165—167 (1884).
9) E. Hagenbach, Pogg. Ann. Jubelband, p. 303—314 (1774).
10) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 244—256 (1893).
11) Kauffmann, Buch p, 7.
12) Kauffmann, Buch, p. 25.
13) C. Bülow und W. von Sicherer, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2368—2385 (1901).
14) J. Thiele und Schleussner, Lieb. Ann. **306**. p. 198 (1899).
15) Chr. Ris, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2240—2246 (1886).
16) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
17) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **24**. p. 899 (1891), **25**. p. 2843 (1892), **26**. p. 187 (1893). — Kauffmann, Buch, p. 65.

Diphenylenmethan fluor. in heissem Eisessig und Aether schwach blau.[1])
Diphenylfluorindin fluor. in Alcohol stark roth.[2])
$\alpha.\alpha'$ und $\beta.\beta'$-Diphenylfuran fluor. in conc. Schwefelsäure intensiv, blau.[3])
Diphenylmethan = Fluoren fluor. sowohl fest in heissem Alcohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff schwach violett. Siehe auch p. 1027.[4])
Diphenylnaphtimidazol fluor. in Alcohol blau.[5])
α,α'-Diphenyl-β-naphtofurfuran fluor. in Lösungen schön blau.[6])
2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-dimethyläther fluor. in conc. Schwefelsäure sehr stark gelbgrün, in Essigsäure stark, in Alcohol schwach.[7])
2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat fluorescirt in Schwefelsäure gelbgrün.[8])
Diphenylenoxydisulfosäure, das *Ba*-Salz fluor. in Wasser intensiv blau.[9])
2.4-Diphenyl-7-oxy-8-nitroso-[1.4-benzopyranol] fluor. in Schwefelsäure schwach.[10])
$\alpha.\alpha'$-Diphenyl-β-phenacylfurfuran fluor. in Schwefelsäure grün.[11])
p-Diphenylphenol fluor. in alcoholischer Kalilösung bläulich.[12])
Diphenylpyron fluor. in conc. Schwefelsäure stark violett.[13])
2.6-Diphenylpyron fluor. in conc. Schwefelsäure stark blau.[14])
Diphenylxanthon fluor. in Schwefelsäure blaugrün.[15])
Dipiperonyliden-fulgid, die Allo- und Iso-Form fluor. in Chloroform dunkelgrün resp. blaugrün. Siehe Fulgide.
Diresorcinketon fluor. in Alcalien, Eisessig und Alcohol moosgrün.[16])
Diresorcinolpyromellitein fluor. in Wasser intensiv grün, bei schwacher Löslichkeit, in Alcohol und Aceton stark löslich mit grüner Fluorescenz.[17])
Distyrol fluor. frisch destillirt blau,[18]) nach Krakau[19]) blauviolett.
2.3-Dithiofluoran fluor. in Schwefelsäure sehr schwach grün.[20])

---

1) C. Gräbe, Lieb. Ann. **174**. p. 177—199 (1874).
2) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
3) Engler und Dengler, Ber. chem. Ges. **26**. p. 1447 (1893).
Kapf und Paul, Ber. chem. Ges. **21**. p. 2957 (1888).
4) A. Berthelot, Ann. chem. phys. (4) **12**. p. 195—243 (1867).
5) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **25**. p. 2829 (1892).
6) C. Paal und H. Schulze, Ber. chem. Ges. **36**. 2. 2425—2426 (1903).
7) C. Bülow und W. von Sicherer, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2368—2385 (1901).
8) C. Bülow und W. von Sicherer, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2368—2385 (1901).
9) W. Hofmeister, Ber. chem. Ges. **3**. p. 745—751 (1870).
10) C. Bülow und W. von Sicherer, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2368—2385 (1901).
11) C. Paal und H. Schulze, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 2425—2426 (1903).
12) Fr. Fichter und E. Greker, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 1407—1411 (1903).
13) F. Feist, Ber. chem. Ges. **23**. p. 3734 (1899).
14) Feist, Ber. chem. Ges. **23**. p. 3734 (1890).
15) F. Ullmann und G. Engi, Ber. chem. Ges. **37**. 2. p. 2096—2099 (1904).
16) A. Claus und Andreae, Ber. chem. Ges. **10**. p. 1305 (1877).
17) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. 1797—1811 (1906).
18) E. Erlenmeyer, Lieb. Ann. **135**. p. 122—123 (1865).
19) Krakau, Ber. chem Ges. **11**. p. 1259—1261 (1878).
20) R. Meyer und J. Szanecki, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 2577—2584 (1900.)

Dithioxanthon (Thioxanthion) fluor. in Schwefelsäure mässig stark gelb.[1]
Ditolyläthan fluor. unverdünnt blau.[2]
Ditolylcarbolacton fluor. in conc. Schwefelsäure bläulichgrün.[3]
Divinyltoluenylaminhydrochlorat fluor. in Wasser intensiv grün, ebenso das Nitrat.[4]
Dixanthone fluor. in conc. Schwefelsäure grün.[5]
Dixanthylen fluor. in Benzol bläulichgrün.[6]
Dixyläthan fluor. unverdünnt blau.[7]
Dixylyl fluor. unverdünnt.[8]
Dodecabromhexaresorcinol-mellitein, fluor. in Alcohol braun.[9]
Dodecabrom- (und -jod)-nonahydroxytrixanthylbenzotricarboxylsäure giebt wasserlösliche fluor. Salze.[10]

E

Eis siehe p. 832.
Eikonogen siehe p. 1027.
Enterochlorophyll siehe p. 216.
Eosin (vergl. Bd III p. 510) = Tetrabromfluorescein liefert Alkalisalze[11], die in Wasser schwach, in Alcohol stark fluor. und häufig auf Fluorescenz untersucht worden sind (vergl. auch p. 1016 über Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln). Eosin in fester Lösung: siehe p. 1021. Lommel[12] hat zuerst das Fluorescenzspectrum gemessen. Er rechnet Eosin in die erste Classe und findet ein Fluor.-Band 686—513 mit Maximum bei 543, das erregende Maximum bei 515. Er giebt ferner an, dass sich die alcoholische und wässrige Lösung gleich verhalten. Lubarsch findet dagegen[13], dass die Fluorescenz der wässrigen Lösung nach Violett verschoben ist. Er giebt für das Maximum der Fluorescenz 560, in alcoholischer Lösung. Stenger[14] findet für das Maximum des Fluorescenzspectrums in Aether 558, in Amylalcohol 555, in Isobutylalcohol 552, in Aethylalcohol 545, in Propylalcohol 547, in Wasser 537. Linhardt giebt

1) R. Meyer und S. Szanecki, Ber. chem. Ges. 33. 2. p. 2577—2584.
2) R. Anschütz und E. Römig, Ber. chem Ges. 18. p. 655—660 (1885).
3) A. Bistrzyki und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. 18. p. 1983—1988 (1884).
4) Wurtz, Ber. chem. Ges. 2. p. 81. p. 124, p. 428 (1869). C. R. 68. p. 1434 (1869).
5) St. von Kostanecki und Seidmann, Ber. chem. Ges. 25. p. 1655 (1892).
6) A. Gurgenjanz und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. 28. p. 2310 (1895).
7) R. Anschütz, Lieb. Ann. 235. p. 327—351 (1886).
8) Oliveri, Gazz. chim. Ital. 12. p. 158 (1884).
9) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. 89. 2. Trans. 2. p. 1797—1811 (1906).
10) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. 89. 2. Trans. 2. p. 1787—1811 (1906).
11) Vergl. R. Meyer, Festschrift p. 181.
12) E. Lommel, Wiedem. Ann. 3. p. 251—293 (1878). — Pogg. Ann. 159. p. 514—536 (1876).
13) O. Lubarsch, Wiedem. Ann. 6. p. 248—267 (1874).
14) F. Stenger, Wiedem. Ann. 28. p. 201—230 (1886).

für das Maximum 543. Siehe p. 1086. G. C. Schmidt[1]) findet in Gelatine 550 (siehe p. 1088, p. 1029): In wässriger Lösung findet er für das Maximum der Fluorescenz 543, das zugehörige Absorptionsmaximum 518. Nach Nichols und Merritt[2]) reicht das Fluorescenzband von 640 bis 540 mit Maximum bei 580 (vergl. Fig. 114, p. 961, Fig. 132 p. 1041). Die grösste erregungsfähige Wellenlänge ist 589.

Erbium (Holmium-haltig) fluor. nach Soret in Lösungen braun, wenn mit dem Lichte eines *Cd*-Funkens angeregt.[3])

Ergotinin, Alcaloid des Mutterkorns fluor. in verdünnten Säuren blauviolett.[4])

Erythrosin = Tetrajodfluoresceinkalium (vergl. Bd. III. p. 511) ist häufiger untersucht worden. Es fluor. in Alcohol in 0.05 % Concentration gelöst und mit dem Licht einer Quarzlampe angeregt nach J. Stark[5]) schwach blau mit einem Maximum bei 415.[6])

Erythrinkalium = Aethyleosinkalium = Tetrabromfluoresceinmonoäthyläther, *K*-Salz, fluor. in heissem, verdünntem Alcohol gelbgrün.[7])

Erythrit siehe p. 1027.

Essigsäure fluor. deutlich; siehe auch p. 1027.[8])

Eucalyptol siehe p. 1027.

Eugenol fluor. in Natronlauge stark grün.[9])

Eurhodin fluor. in Aether grün,[10]) ebenso das Chlorhydrat.[11])

F

Fernambuk = Holz von Caesalpina crista (vergl. Bd. III, p. 512) liefert einen wässrigen Auszug, der grün fluorescirt.[12])

Fisetin = Farbstoff aus Rhus cotinus L. fluor. in alcalischem Alcohol intensiv dunkelgrün.[13])

Flavanilin die Salze des — fluor. in Lösung moosgrün.[14])

Flavanthracendisulfosäure, das *Na*-Salz der — fluor. in verdünnter wässriger Lösung intensiv blauviolett.[15])

---

1) G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **58**. p. 103—130 (1896).
2) E. L. Nichols und E. Merritt, Physic. Rev. **18**. p. 403—418 (1904),
3) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 271—293 (1888).
4) Tauret, Ann. chim. phys. (5) **17**. p. 493 (1883).
5) J. Stark, Physic. Zs. **8**. p. 248—249 (1907).
6) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1230-1239 (1876).
7) Noack, p. 84.
8) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
9) O. N. Witt, Ber. chem. Ges. **19**. p. 441—448 (1886).
10) A. Bernthsen und H. Schweitzer, Lieb. Ann. **236**. p. 332—350 (1886).
11) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 463.
12) H. Horner, Phil. Mag. (4) **48**. p. 165 (1875).
13) J. Schmidt, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1741 (1886).
14) O. Fischer und Ch. Rudolph, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1500—1505 (1882).
15) G. Schüler, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1807—1810 (1882).

Flavanthrolsulfosaures Natrium fluor. in Wasser gelbgrün, in saurer Lösung blau.[1])

Flavochinolin, die Salze des — besonders das Chlorid fluor. in Wasser intensiv blau.[2])

Flavol fluor. in Alcohol, Aether, Eisessig und Benzol intensiv blau, in Alcalien, Ammoniak und Schwefelsäure grün.[3])

Flavoldiäthyläther fluor. in Eisessig und Alcohol intensiv blau.[4])

Flavon fluor. in Schwefelsäure violettblau.[5])

Floridine fluor. in den Lösungsmitteln der Lipochrome. Siehe p. 217.

Fluoflavin fluor. besonders in Eisessig stark grün.[6])

Fluoran, giebt nach Stark und Meyer in Schwefelsäure ein Fluor.-Band zwischen 5500 bis 4850 mit Maximum bei 5200, in Alcohol zwischen 4600 bis 2900 mit Maximum bei 3200. Gesammtfarbe schwach grün.[7])

Fluoranilin fluor. in Aether, Alcohol, Essigsäure und Alcalien grün.[8]) Lommel[9]) rechnet das Spectrum in die dritte Classe und findet Bänder bei 676 bis 544 (erste Classe) und 544 bis 453; das Maximum soll bei 568, das erregende Maximum bei 556 liegen. Linhardt giebt ein Maximum bei 571. Siehe p. 1086.

Fluoren = Diphenylmethan fluor. nach Fittig und Schmitz nur schwach.[10])

Fluorescein = Resorcein-Phtalein, vergl. Bd. III. p. 513, ferner diesen Bd. p. 1056, p. 1029, Fig. 131 p. 1041 (Intensitätscurve nach Nichols und Merritt), Fig. 137 p. 1046, p. 1016, p. 1021. Die Base und zahlreiche ihrer Derivate und Salze fluor. intensiv. Die zuerst von Baeyer[11]) beobachtete, in Alcohol und Alcalien grüne Fluorescenz der Base ist ausserordentlich häufig untersucht worden. In vielen Fällen wird freilich nicht angegeben, ob die Base oder ein Salz benutzt worden ist. E. Hagenbach[12]) findet an verdünnter ammoniakalischer Lösung drei Maxima bei 616, 566, 517 mit zwischenliegenden Minima bei 588 und 540. Beginn des Spectrums bei 664; Ende bei 490. Der Stärke nach ist die Reihenfolge der Maxima III, I, II. Die Erregung hat ein breites Maximum bei F und reicht von E bis weit ins Ultraviolett. E. Lommel[13]) rechnet

1) G. Schüler, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1807—1810 (1882).
2) E. Fischer, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1036—1039 (1886).
3) G. Schüler, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1807—1810 (1882).
4) G. Schüler, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1807—1813 (1882).
5) St. von Kostanecki und J. Tambor, **33**. 1. p. 330—334 (1900).
St. von Kostanecki und Feuerstein, Ber. chem. Ges. **31**. 3. p. 2953 (1898).
6) H. Kauffmann, Buch, p. 99 (1906).
7) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907). — Meyer, Festschrift p. 179.
8) J. Parnell, Pogg. Ann. **139**. p. 350 (1869).
9) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878).
10) R. Fittig und A. Schmitz, Lieb. Ann. **193**. p. 136 (1878).
11) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **4**. p. 457—459, p. 555—558, p. 658—765 (1871).
12) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 399—400 (1872).
13) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878).

Fluorescein in die erste Classe und findet ein Band bei 675 bis 489 mit Maximum bei 518, das erregende Maximum bei 493. Linhardt giebt für das Maximum 517. Siehe p. 1086. G. C. Schmidt findet in Wasser 517, in Gelatine 519. Siehe p. 1088. Stenger[1]) findet für das Maximum einer Lösung in Propylalcohol 524, in Aethylalcohol 522, in Methylalcohol 521, in Wasser 512. Stark und Meyer[2]) finden in Schwefelsäure ein Band zwischen 5450 und 4500, in Alcohol drei Bänder bei 3900 bis 3100, 4820 bis 4600 und 5620 bis 4860. Nach Nichols und Merritt[3]) liegt das Band zwischen 5600 und 4800 mit Maximum bei 5170. Vergl. Fig. 126 bis 129. p. 1000 ds. Bds. Die grösste erregungsfähige Wellenlänge ist 5420. Vergl. auch das Diagramm Fig. 115. p. 962. Ueber die Fluorescenz innerhalb der Fluoresceingruppe vergl. man den Abschnitt (*p*) p. 1052 dieses Kapitels. Es seien hier nur noch einige Bemerkungen zugefügt: Zusatz von Säuren oder Alcalien verstärkt in alcoholischer Lösung die Fluorescenz.[4]) Bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Fluorescein bei 180° bis 200° entsteht ein Körper $C_{20}\ H_{15}\ N_3\ O_2$, der in Schwefelsäure intensiv grün fluor. Auch sein Chlorhydrat fluor. grün und zwar in Alcohol; der Aethylester fluor. in Alcohol und Eisessig grün.[5]) E. Vogel[6]) findet, dass alle nur *Cl* oder *Br* oder *Br* + *Cl* enthaltenden Derivate stark fluoresciren, schwach sensibilisiren, alle nur *J* oder *J* + *Cl* oder *J* + *Br* enthaltenden Derivate fluor. schwach, sensibilisiren stark. Ueber den Einfluss von Substitutionen auf die Farbe und Intensität vergl. Abschn. (*p*) p. 1052. Nach Hewitt[7]) hebt die Einführung der Nitrogruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe in Alcalien die Fluorescenz auf.

Fluorescein, das Phenylhydrazid fluor. in Alcalien.[8])

Fluoresceinanilid fluor. in alcalischer Lösung (*Na*-Salz) intensiv grün, ebenso in conc. Schwefelsäure; der Monomethyläther fluor. nur in Schwefelsäure.[9])

Fluoresceinlithium fluor. in verschiedenen Lösungsmitteln. Siehe § 703, p. 1016.

Fluoresceinsulfosäure fluor. in Wasser schwach grün, in Alcalien und Ammoniak intensiv grün.[10])

---

1) F. Stenger, Wiedem. Ann. **28**. p. 201—230 (1886).
2) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
3) E. Nichols und E. Merritt, Physic. Rev. **18**. p. 409—418 (1904).
4) R. Meyer, Festschrift p. 180.
5) R. Meyer und R. Gross, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 2352—2371 (1894).
6) E. Vogel, Wiedem. Ann. **43**. p. 449—472 (1891).
7) J. H. Hewitt, J. chem. Soc. **77**. p. 1324—1334 (1900).
8) L. Gattermann, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 1127—1135 (1899).
9) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **28**. p. 398 (1895).
10) C. Graebe, Ber. chem. Ges. **18**. p. 1126—1130 (1895).

Fluorindin fluor. in Alcohol stark gelbroth, in Säuren braunroth,[1] besonders stark in Chloroform.[2]

Flüorindindisulfosäure, das *Na*-Salz fluor. in Wasser braunroth.[3]

Fluorindinsulfonsäure fluor. in Schwefelsäure intensiv roth.[4]

Flussspath. Das Fluorescenzspectrum der verschiedenen Flussspathvarietäten ist oft untersucht worden, in älterer Zeit von Herschel, Brewster, Stokes u. a. Wie im historischen Theile ausgeführt worden ist, hat die Erscheinung am Flussspath die Veranlassung zur Bildung des Namens Fluorescenz gegeben. Die Luminescenz des Flussspathes ist indess complicirt und setzt sich aus Phosphorescenz- und Fluorescenzbanden und Linien zusammen, die dazu noch von Krystall zu Krystall und von Krystallschicht zu Krystallschicht variiren. Man vergl. hierfür § 520 p. 768 und p. 832. Als eigentliche Fluorescenz kann nur das blaue Licht bezeichnet werden, das ein continuirliches Spectrum besitzt und nach Hagenbach[5]) ein Maximum bei 454 hat. Grüner Flussspath aus Derbyshire und ebenso weisser besitzen nach Nichols und Merritt[6]) ein Fluorescenzband mit einem Maximum bei 4330. Man findet bei Nichols und Merritt Intensitätscurven, aus denen hervorgeht, dass die Zusammensetzung des Lichtes unabhängig ist von der Wellenlänge des erregenden. Die Form der Curven ist für weissen und grünen Fluorit verschieden. Die wirksame Absorption erfolgt in einem sehr schwachen Bande bei 3840.[7]

Formaldehydoxyfluoron fluor. in conc. Schwefelsäure grün.[8]

Formaldehydoxynaphtofluoron fluor. in Eisessig, Wasser, Alcohol, Schwefelsäure grün, in Alcalien und Soda gelbgrün.[9]

Formaldehydoxytolufluoron fluor. in conc. Schwefelsäure grün.[10]

Formanthramin fluor. in Alcohol blau.[11]

Fraxetin fluor. in kohlensauren Alcalien grün.[12]

Fraxin = Paviin, Glycosid aus der Rinde von Fraxinus excelsior (*L.*), fluor. intensiv in Alcohol und Wasser, besonders bei Zusatz von Alcalien. Die Fluorescenz ist von Salm-Horstmar[13]) zuerst beobachtet und seitdem

---

1) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **23**. p. 2789 (1890).
2) E. Wilberg, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 954—959 (1902).
3) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 17.
4) O. N. Witt in Ladenburgs Handwörterbuch, 1. Aufl. IV, p. 78.
5) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 391—393 (1872). — Ber. chem. Ges. **10**. p. 2232 (1877). — Arch. sc. phys. nat. (2) **60**. p. 297 (1877).
6) E. Nichols and E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).
7) Nichols und Merritt geben 4240 an; doch passt das nicht zu ihren Abbildungen
8) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 147 (1898).
9) L. Kahl, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 143—151 (1898).
10) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 147 (1898).
11) A. Bollert, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1635—1642 (1883).
12) Fürst Salm-Horstmar, Pogg. Ann. **107**. p. 327 (1859).
13) Fürst Salm-Horstmar, Pogg. Ann. **97**. p. 637 (1886), **100**. p. 607—611 (1857), **130**. p. 653 (1858).

häufig beschrieben worden, besonders von Stokes,[1] Pierre[2]), Poggendorff[3]), Hagenbach u. a. Nach Hagenbach[4]) ist die Fluorescenz in wässriger Lösung blaugrün. Das Fluorescenzspectrum besitzt zwei Maxima: Beginn schwach bei 704, deutlich bei 653, erstes Max. bei 528 Minimum (undeutlich) bei 463, zweites Maximum bei 456, Ende bei 434 resp. 430. Erregend wirkt das Licht von 430 abwärts mit Maximum bei 397.

Fulgide, Zahlreiche Abkömmlinge fluoresciren, wie Badenhausen[5]) eingehend untersucht hat, am stärksten das α-δ-Di-o-Aethoxyphenylfulgid. Primäre Fulgide fluor. gar nicht oder schwach grün. Die Allo- und Iso-Fulgide fluor. stärker, erstere blau bis grün, letztere bläulich. Je schwächer die Absorption, um so stärker ist die Fluorescenz. Von den primären Fulgiden fluor. in Chloroform:

1. Rein aliphatische:
   Tetramethylfulgid und
   α-Isopropyl-δδ-dimethylfulgid, beide bläulich.
2. Monoarylfulgide:
   α-(o-Nitrophenyl)-δδ-dimethylfulgid schwach blau.
   α-(m-Nitrophenyl)-δδ-dimethylfulgid tief blau.
   α-(p-Nitrophenyl)-δδ-dimethylfulgid tief grün.
   α-(o-Methoxyphenyl)-δδ-dimethylfulgid schwach blau.
   α-(p-Methoxyphenyl)-δδ-dimethylfulgid blau.
   α-(m-p-Dimethoxyphenyl)-δδ-dimethylfulgid tief grün.
3. Diarylfulgide:
   α-Phenyl-δ-phenylfulgid fluor. sehr schwach grün.
   α-α-Diphenyl-δδ-dimethylfulgid fluor. sehr schwach grün.
   α-(p-methoxyphenyl)-δ-phenylfulgid fluor. grün.
   Di-(p-Methoxyphenyl)-fulgid fluor. stark grün.
   Bis-α-δ-m-p-(dimethoxyphenyl-fulgid) fluor. stark grün.
   α-δ-Di-(o-aethoxyphenyl)-fulgid fluor. ultramarinblau.
4. Tri- und Tetraarylfulgide fluor. nicht, ebensowenig andere Fulgide.

Ein Vergleich der Fluorescenz der primären, Allo- und Iso-Fulgide ist in der folgenden Tabelle gegeben:

α-Piperonyl-δδ-dimethylfulgide.

Prim. —: keine Fluor., Allo —: grünblau, Iso —: blau.

---

1) G. G. Stokes, Journ. chem. Soc. **11**. p. 17—20 (1859).

2) V. Pierre, Prag. Ber. **2**. p. 66 (1862), p. 82 (1863)

3) J. Poggendorf, Pogg. Ann. **97**. p. 644 (1856).

4) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 246—247 (1872).

5) Th. Badenhausen, Ueber die Farbe, Fluorescenz, Phototropie und einige Synthesen der Fulgide. Dissertation, Leipzig 1906, 84 pp. Thomes und Hubert in Weida.

α-Cumyl-δδ-dimethylfulgide.
Prim. —: keine Fluor., Iso —: schwach blau.
α-δ-Dipiperonylfulgide.
Prim. —: keine Fluor., Allo —: stark dunkelgrün, Iso —: stark blaugrün.
α-Piperonyl-δδ-diphenylfulgide.
Prim. —: keine Fluor., Allo —: schwach grün, Iso —: schön hellblau.
α-Dimethoxyphenyl-δδ-diphenylfulgide.
Prim. —: schwach grün, Allo —: grün, Iso —: schön blaugrün.
Bis-α-δ-diphenylenfulgide.
Prim. —: keine Fluor., Iso —: schwach grün.
Man findet bei Badenhausen ferner Betrachtungen über den Einfluss der verschiedenen Substitutionen sowie Literaturangaben für die einzelnen Körper.

Furfurenylamidophenanthrol fluor. in Schwefelsäure blau.[1])

Furoin fluor. in wässriger oder alcoholischer Natronlauge blaugrün.[2])

β-Furonaphtylin. Bei längerem Schmelzen entstehen Körper, die in Wasser stark blau fluor.[3])

α-Furyl-δδ-dimethyl-fulgid fluor. in Chloroform grün. Siehe Fulgide.

G

Galangin = 1.3-Dioxyflavonol.

Gallein fluor. in heissem Alcohol und Wasser braunroth.[4])

Gaulteria, das Oel aus — fluor. schwach.[5])

Gentianablau, vergl. § 429.

Gentianaviolett, vergl. § 429.

Glas. Die Fluor. des Glases ist seit Brewster, Stokes und Becquerel häufig beobachtet und beschrieben worden, ohne dass sich zwischen der Phosphorescenz und Fluorescenz der Gläser eine scharfe Grenze ziehen liesse. Man sehe p. 833. Wie wiederholt hervorgehoben worden ist, kann eine Fluorescenz des Glases durch Trübung vorgetäuscht werden.[6]) Gewöhnliches grünes Glas zeigt ein Maximum der Fluorescenz bei G[7]) Verschiedene Sorten untersucht Hartley;[8]) sie fluor. blau, blauviolett, hellblau.

---

1) F. Japp und E. Willcock, Journ. chem. Soc. **39**. p. 225—229 (1881). — Ber. chem. Ges. **14**. p. 1569 (1881).
2) E. Fischer, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1334—1340 (1880).
3) H. Schiff, Lieb. Ann. **239**. p. 349—387 (1887).
4) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **4**. p. 457—459 p. 555—558, p. 658—665 (1871).
5) J. Grailich, Krystallographisch-optisch. Untersuchungen, Wien 1858, p. 175.
6) Siehe z. B. E. Hagenbach, Carls Repert. **16**. p. 53—54 (1880).
7) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 398—399 (1872). — Carls Repert. **16**. p. 53—54 (1880).
8) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).

Glycerin fluor. stark blassviolett.[1])

Guajak (Harz aus Guajacum officinale L.) wurde zuerst von Brewster, genauer von Stokes auf Fluorescenz untersucht. Hagenbach findet an alcoholischer Lösung intensiv blauviolette Fluorescenz, deren Spectrum drei Maxima hat. Beginn: schwach bei 670, deutlich bei 647, erstes Maximum: 600, erstes Minimum: 569, zweites Maximum: 535, zweites Minimum: 480, drittes Maximum: 433, Ende: 406. Die Erregung beginnt bei 496, hat ein Maximum bei 420, ein Minimum bei 387, wird weiterhin wieder stärker und reicht bis 350. Bei Erregung mit spectral zerlegtem Licht geht die Farbe der Fluorescenz von dem Beginn der Erregung ab nach dem Violett von Orange durch Gelb, Grüngelb nach Blau und Violett. Auch das feste Harz fluorescirt.[2])

Guajen, aus Guajakharz hergestellter Kohlenwasserstoff, fluor. fest blau.[3])

H

Hämatoxylin fluor. in concentrirter Boraxlösung bläulich.[4])

Harmalin, aus dem alcoholischen Auszuge von Peganum harmala, liefert Salze, die in Wasser grün fluoresciren. Vergl. auch p. 1021.[5])

Harmalinchlorid fluor. in Wasser indigoblau.[6])

Harmalinsulfosäure fluor. in Wasser intensiv himmelblau.[7])

Harmalol fluor. in Wasser intensiv grün. Zusatz von Alcalien und Säuren schwächt die Fluorescenz.[8])

Harmin = Alcaloid aus den Samen von Peganum harmala liefert in Alcohol und Wasser blau fluorescirende Salze.[9])

Harmol fluor. in sauren Lösungen violett.[10])

Helianthin fluor. schwach in verdünnter wässriger oder alcoholischer Lösung.[11])

Helvella esculenta enthält einen roth fluor. Farbstoff. Siehe p. 80.

Heptylen fluor. unverdünnt stark blau.[12])

Hexabromazoresorufinbromhydrat fluor. in Alcohol intensiv blutroth.[13])

---

1) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
2) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 375—377 (1872).
3) H. Wiesner, Ber. Wien. Akad. **82**. 2. p. 464 (1882).
4) O. Hesse, J. pract. Chem. (1) **70**. p. 218 (1882). — G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 463.
5) O. Fischer und E. Täuber, Ber. chem. Ges. **18**. p. 400—406 (1885).
6) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 24.
7) O. Fischer und E. Täuber, Ber. chem. Ges. **18**. p. 400—406 (1885).
8) O. Fischer und E. Täuber, Ber. chem. Ges. **18**. p. 400—406 (1885).
9) O. Fischer und E. Täuber, Ber. chem. Ges. **18**. p. 400—406 (1885).
10) O. Fischer und E. Täuber, Ber. chem. Ges. **18**. p. 400—406 (1885).
11) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **33**. p. 243—256 (1893).
12) O. Emmerling, Ber. chem. Ges. **12**. p. 1441—1446 (1879).
13) H. Brunner und Ch. Krämer, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1847—1866 (1883).

Hexachlornaphtalsäureanhydrid, die Alcalisalze des — fluor. in Wasser mässig stark grün. [1]

Hexahydroanthracencarbonsäure fluor. in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Alcohol schwach blau. [2]

Hexahydroxy-p-dixanthylbenzoe-2.3.5.6-tetracarboxylsaures Silber fluor. stark in Lösungen. [3]

Hexamethylstilben fluor. in Lösung violett. [4]

Hexaresorcinol-mellitein fluor. stark grün in Alcohol, besonders stark in Ammoniak oder Kalilauge. [5]

Hirciniapurpur (Krukenberg) fluor. in verdünnter wässriger Lösung grün, in concentrirter gelb. Siehe p. 219.

Homoacetoxycumarin fluor. in alcalischem Wasser blau. [6]

Homoanthrachryson fluor. in alcalischem Alcohol intensiv dunkelgrün. [7]

Homoeosin fluor. als *Na*-Salz in ammoniakalischem Alcohol intensiv gelb. [8]

Homofluorescein fluorescirt in alcalischer Lösung intensiv grün, [9] nach Formánek [10] schwächer als Fluorescein.

Homoumbelliferon fluor. in Alcalien und in concentrirter Schwefelsäure intensiv blau. [11]

Hornblei siehe p. 1050.

Hydrastinin, Alcaloid aus der Wurzel von Hydrastis canad. L., fluor. als Chlorhydrat oder in wässriger Lösung bei Zusatz von Kaliumpermanganat. [12]

Hydrastininchlorid fluor. in Wasser blau. [13]

Hydrastininsulfat fluor. in Alcohol intensiv grün. [14]

Hydrazulmoxin-Azulminsäure fluor. in Wasser violett, bei Zusatz von Alcalien oder Ammoniak dunkelgrün. [15]

Hydroanthranol fluor. in Wasser schwach blau. [16]

Hydro-α-anthranol fluor. in Alcalien schwach. [17]

---

1) L. Francesconi e G. Bargellini, Gazz. chim. Ital. (2) **32**. p. 73—96 (1902).
2) E. Börnstein, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2609—2613 (1883).
3) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. p. 1897—1811 (1906).
4) H. Elbs, J. pract. Chem. **47**. p. 51 (1893).
5) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. p. 1797—1811 (1906).
6) F. Tiemann und E. Helkenberg, Ber. chem. Ges. **12**. p. 999—1005 (1879).
7) O. Jacobsen und F. Wierss, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1956—1968 (1883).
8) M. Schwarz, Ber. chem. Ges. **13**. p. 543—568 (1880).
9) M. Schwarz, Ber. chem. Ges. **13**. p. 543—568 (1880).
10) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
11) H. von Pechmann und W. Welsh, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1646—1652 (1884).
12) Noack, p. 124.
13) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 24.
14) M. Freund und W. Will, Ber. chem. Ges. **20**. p. 88—95 (1887).
15) O. Jacobsen und A. Emmerling, Ber. chem. Ges. **4**. p. 947—956 (1871).
16) H. von Perger, Ber. chem. Ges. **14**. p. 533 (1881).
17) H. Pleus, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2923—2930 (1902).

Hydrobilirubin giebt mit Quecksilberchlorid eine gelb fluor. Verbindung. Siehe p. 172, p. 189.

Hydrochinin fluor. in verdünnter Schwefelsäure blau.[1]

Hydrochinon, 0.02 gr. in 50 ccm Alcohol gelöst und mit *Hg*-Quarzlampe angeregt geben ein Fluor.-Spectrum zwischen 4500 und 3130 mit Maximum bei 3200.[2]

Hydrochinondicarbonsäure fluor. in Alcohol, Aether und Wasser schwach grünlich.[3]

Hydrochinon-dicarbonsäureester fluor. in Alcohol stark blau.[4]

Hydrochinondimethyläther, Monocarbonsäure des — fluor. stark.[5]

Hydrochinonglycerin, fluor. in Alcohol und Alcalien grün.[6]

Hydrochinonphtalein, 0.02 gr. in 50 ccm. Alcohol, angeregt mit *Hg*-Quarzlampe liefern ein Fluorescenzband zwischen 2950—4200 mit Maximum bei 3400.[7]

Hydrochinonphtalidin fluor. in Aether grün.[8]

Hydrochinontetracarbonsäureäthylester fluor. in Alcohol und Aether intensiv blau, ebenso das *Na*-Salz.[9]

Hydrocinchonin fluor. angeblich in Aether intensiv violett.[10]

Hydroconchinin fluor. in verdünnten Säuren stark blau.[11]

Hydrophtalidinchlorid fluor. in verdünnter Schwefelsäure blau.[12]

Hydroxyeosin = Tetrabromhydroxyfluorescein.

Hydroxyfluorescein fluor. in Alcalien und conc. Schwefelsäure grün.[13]

Hydroxyfluoresceintriacetat fluor. in conc. Schwefelsäure.[14]

I

Indanthren fluor. in Nitrobenzol, Anisol, Chloroform stark gelbgrün.[15]

Indazolylazo-β-naphtolanhydrid fluor. in Benzol, Toluol, Xylol gelbgrün.[16]

---

1) O. Hesse, Ber. chem. Ges. **15**. p. 854—859 (1882).
2) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
3) F. Herrmann, Ber. chem. Ges. **10**. p. 107—112 (1877).
4) A. Hantzsch, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 3081—3102 (1906).
5) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906). — Hierzu F. Tiemann und W. H. M. Müller, Ber. chem. Ges. **14**. p. 1993 (1881).
6) Noack, p. 88.
7) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
8) Å. G. Ekstrand, Ber. chem. Ges. **11**. p. 713—717 (1878).
9) J. U. Nef, Ber. chem. Ges. **19**. p. 516—520 (1886).
10) W. Zorn, J. f. pract. Chem. (2) **8**. p. 279—309 (1873).
11) C. Forst und Ch. Böhringer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 1954—1956 (1881).
12) A. Baeyer, Lieb. Ann. **202**. p. 36—140 (1880).
13) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **10**. p. 1079 (1877). — A. Friedl, Ch. Weizmann, M. Wyler, Journ. chem. Soc. **91**. p. 1584—1586 (1907).
14) A. Friedl, Ch. Weizmann, M. Wyler, Journ. chem. Soc. **91**. p. 1584—1586 (1907).
15) F. Käufler, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 930—933 (1903).
16) E. Bamberger, Ber. chem. Ges. **23**. 2. p. 1797—1802 1899).

Indogen fluor. in heissem Wasser gelblichgrün.[1] Das Indogenid des Benzaldehyds fluor. in Aether stark gelbgrün.[2]

Indoxanthinsäureäther fluor. in Aether schwach grünlich.[3]

Indoxyl fluor. in heissem Wasser gelblich grün.[4]

Isoamylanthracen fluor. in Alcohol bläulich.[5]

Isobutylanthracen fluor. in festem Zustande intensiv.[6]

Isobutylanthracenbihydrür fluor. unverdünnt intensiv.[7]

Isobutylhydranthranol fluor. in festem Zustande.[8]

Isochino-β-pyridin fluor. stark und in sehr verd. Lösungen.[9]

Isodinaphtyl fluor. in Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol blau.[10]

Isoindol fluor. in krystallisirtem Zustande.[11]

α-Isonitroso-naphtoflavanon fluor. in Alcohol schwach grünlich.[12]

α-Isopropyl-$\delta\delta$-dimethylfulgid fluor. in Chloroform bläulich. Siehe Fulgide.

Isorosindon fluor. in Alcohol schwach roth.[13]

J

Jacaranda siehe Polysander.

Japaconitin fluor. in verdünnter Schwefelsäure blau.[14]

Jod vergl. § 633ff. p. 910ff.

Jodbenzyl fluor. in festem Zustande intensiv.[15]

α_1-Jod-α_2-chlornaphtalin fluor. sehr stark (Farbe?) in Eisessig.[16]

Jodgrün siehe § 429.

K

Kämpferid fluor. in concentrirter Schwefelsäure blau.[17]

Kämpferol fluor. in Schwefelsäure nach längerem Stehen blau.[18]

---

1) Ber. chem. Ges. **15**. p. 746, p. 2279 (1882) (Patent).

2) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2188–2204 (1883).

3) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **15**. p. 775—787 (1882).

4) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 1741—1746 (1881). — D. Vorländer und B. Drescher, Ber. chem. Ges. **35**. 2. p. 1701—1702 (1902).

5) C. Liebermann, Lieb. Ann. **212**. p. 1—122 (1882).

6) C. Liebermann und G. Tobias, Ber. chem. Ges. **14**. p. 795—807 (1881). — Lieb. Ann. **212**. p. 1—122 (1882).

7) C. Liebermann und Walder, Ber. chem. Ges. **14**. p. 462—463 (1881).

8) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **13**. p. 913—917 (1880).

9) W. Marckwald und H. Dettner, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 301 (1902).

10) W. Smith, Ber. chem. Ges. **4**. p. 888—889 (1871). — H. Walder, Ber. chem. Ges. **15**. p. 2166—2183 (1882).

11) W. Städel, Ber. chem. Ges. **10**. p. 1830—1841 (1877).

12) G. Woker, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 1649—1653 (1906).

13) F. Kehrmann und A. Levy, Ber. chem. Ges. **31**. 3. p. 3097—3106 (1898).

14) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).

15) H. Lieben, J. pract. Chem. (1) **107**. p. 119 (1878).

16) C. Willgerodt und P. Schlösser, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 692—702 (1900).

17) E. Jahns, Ber. chem. Ges. **14**. p. 2385—2390, p. 2807—2811 (1881).

18) St. von Kostanecki und A. Różicki, Ber. chem. Ges. **34**. 3. 3721–3727 (1901).

Kalium siehe § 650 p. 937.

Kalkspath siehe p. 1048, p. 1050.[1]

Ketopentadiën-dicarbonsäure, Diäthylester der — fluor. mit Salzsäure stark grün.[2]

Kienrussauszug. Als erster hat Osann[3] auf die Fluorescenz von Kienrussauszügen aufmerksam gemacht. Hagenbach[4] untersucht vier Auszüge mit Terpentinöl, Aether, Alcohol und Schwefelkohlenstoff, die sich etwas verschieden verhalten. Der Auszug mit Terpentinöl fluor. intensiv blau. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes hat fünf Maxima: Beginn schwach bei 656, deutlich bei 636, Maximum I bei 610, Minimum I bei 583, Maximum II bei 552, Minimum II bei 534, Maximum III bei 512, Minimum III bei 494, Maximum IV bei 474, Minimum IV bei 456, Maximum IV bei 442, Ende bei 434. Der Stärke nach ist die Reihenfolge der Maxima I, II, III, IV, V, der Minima V, IV, III, II, I. Die Erregung beginnt schwach bei 594 und reicht bis ins Ultraviolett. Sie hat Maxima bei 562 (I), 506 (II), 474 (III), 438 (IV) und 403 (V), deren Intensitätsfolge IV, V, III, II, I ist. Bei den Auszügen in Aether und Alcohol sind die Absorptionsstreifen nach dem Violett verschoben. Das Fluorescenzspectrum ist nach Hagenbach das gleiche wie bei dem Auszug mit Terpentinöl. In Schwefelkohlenstoff sind die Maxima des Fluorescenzspectrums weniger ausgeprägt. Sie haben die Lage: Beginn 664, Max. I 618, Min. I 580, Max. II 564, Min. II 545, Max. III 528, Min. III 508, Max. IV 492, Min. IV 475, Max. V 460, Ende 452. Lubarsch[5] giebt ähnliche Zahlen wie Hagenbach.

p-Kresolphtaleinanhydrid (p-Kresofluoran) fluor. in conc. Schwefelsäure stark grüngelb,[6] in Aether grün.[7]

Kresorcinphtalein fluor. wie Fluorescein.[8]

L

Lacmus oder Lackmus (vergl. Bd. III p. 524), fluor. in Alcohol, Aether und Wasser verschieden. Die Fluorescenz ist zuerst von Stokes und Pierre untersucht worden. Hagenbach[9] macht die folgenden Angaben:

Alcoholische Lösung: Das Fluorescenzspectrum besteht aus zwei durch ein starkes Minimum getrennten Theilen. Es beginnt bei 675, hat

1) Man vergleiche auch E. Lommel, Wiedem. Ann. **21**. p. 422—427 (1884).
2) F. Stram, Ber. chem. Ges. **37**. p. 3293—3298 (1904).
3) G. Osann, Pogg. Ann. **97**. p. 329—331 (1856).
4) G. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 232—237 (1872).
5) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874). — Wiedem. Ann. **6**. p. 248—267 (1879).
6) A. Bayer, Lieb. Ann. **212**. p. 30. (1882).
7) R. Meyer, Festschrift p. 178.
8) C. Knecht, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1068—1072 (1872).
9) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 250—254 (1872).

ein erstes Maximum bei 600, ein Minimum bei 572; von da ab steigt die Intensität langsam bis 522, Ende bei 510. Die Erregung beginnt bei 606 mit einem Max. bei 589, einem relativen Minimum bei 567, einem zweiten Maximum bei 512 und einem dritten Maximum vor 397. Ende bei 370. Das Fluorescenzlicht ist bei Erregung mit dem ganzen Spectrum gelbgrün, bei Erregung mit Licht aus der Nachbarschaft des ersten erregenden Maximums gelbroth, aus der Nähe des zweiten grün, aus der Nähe des dritten schmutzig grün. Ammoniak zerstört die Fluorescenz nicht, wohl aber Säuren.

Wässrige Lösung: Das Spectrum des Fluorescenzlichtes ist ganz ähnlich dem einer alcoholischen Lösung, nur ist der grüne Theil schwächer. In Absorption tritt ein neuer Streif auf, dem keine Fluorescenz entspricht

Aetherische Lösung: Die Farbe des Fluorescenzlichtes ist bei Anregung mit Sonnenlicht orange, das Fluorescenzspectrum enthält den gelbrothen Theil sehr stark, den grünen nur schwach. Die Erregung im Spectrum beginnt in der Mitte zwischen *C* und *D*, hat nur ein Maximum etwas nach *D* und ist von *F* an bis ins Ultraviolett schwach.

Hagenbach nimmt an, dass Lacmus drei Farbstoffe enthalte, einen nicht fluorescirenden, der in Alcohol und Aether löslich ist, einen gelb fluorescirenden, der in Wasser, Alcohol und Aether löslich ist, und dessen Fluorescenz durch Säure zerstört wird, und endlich einen Stoff mit grüner Fluorescenz, der hauptsächlich in Alcohol löslich ist. Lommel rechnet die Substanz in die dritte Classe und giebt für die Banden des Fluorescenzspectrums 665—570 (erste Classe) und 570—508 mit Maximum bei 600 für das erregende Maximum 587.[1]) Lubarsch[2]) giebt als Grenzen der beiden Fluorescenzbanden 676—588, 544—500.

Lanthan, das Chlorür fluor. gelöst hellblau in dem Lichte eines *Cd*-Funkens.[3])

Loturidin, Alcaloid aus Symplocus racemosa Roxb. fluor. in saurer Lösung blauviolett.[4])

M

Maclurin (Extract aus morus tinctoria) fluor. in Wasser und Alcohol grün.[5])

Magdalaroth = Naphtalinroth.

Malachitgrün siehe § 429, ferner p. 1028.

Maleinfluorescein fluor. in reinem und alcalischem Alcohol grün.[6])

Malzzucker fluor. nach Hagenbach sowohl fest wie in wässriger Lösung stark schmutzig gelbgrün. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes hat nur eine Bande, die schwach bei 686, deutlich bei 665 beginnt, ein Maximum

---

1) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878).
2) O. Lubarsch, Wiedem. Ann. **6**. p. 264 (1879).
3) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 261—294 (1880).
4) O. Hesse, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1546—1549 (1878).
5) F. Goppelsröder, Pogg. Ann. **131**. p. 464—471 (1867). Dort auch ältere Literatur.
6) L. Lunge und H. Burckhardt, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1568—1600 (1884).

bei 550 hat, von 490 ab schwach ist, aber immer noch sichtbar bleibt bis 440. Die Erregung beginnt schwach bei 536, nimmt zu bis zu einem Maximum bei 410 und dann wieder ab bis etwa 379.[1])

Marineblau siehe § 429.

Meldola's Blau siehe § 429.

Melinointrisulfosäure fluor. in concentrirter Schwefelsäure grün.[2])

Mellit siehe p. 1028.

Mellitsäure siehe p. 1028.

Menthol siehe p. 1028.[3])

Mesorcinphtalein fluor. in alcalischer Lösung grün.[4])

Metacarbol siehe p. 1028.

Methopropenyl-hydrochinondimethyläther fluor. in Alcohol schwach violett.

2-Methoxy-acridon fluor. in Benzol und Toluol schön blau.[5])

2-Methoxy-β-aethylchromon fluor. in conc. Schwefelsäure grünlichblau.[6])

6-Methoxychinolin fluor. in verdünnten Säuren blau.[7])

3-Methoxy-α.β-dimethylchromon fluor. in Schwefelsäure violettblau.[8])

Methoxyeosin = Tetrabromdimethyloxyfluorescein.

3-Methoxyflavon fluor. in Schwefelsäure blau.[9])

2-Methoxyflavonol fluor. in Schwefelsäure schwach grünlich.[10])

4'-Methoxyflavonol fluor. in conc. Schwefelsäure zuerst stark grün, später intensiv blau.[11])

Methoxyfluorescein fluor. in Alcalien stark, in Essigsäure, Alcohol, Schwefelsäure schwach, das Diacetat des — fluor. in Schwefelsäure.[12])

B.2-Methoxyisochinolin fluor. in saurer verd. Lösung stark violett.[13])

3-Methoxy-β-methylchromon fluor. in conc. Schwefelsäure violettblau.[14])

Methoxy-β-methylhydrocumarinsäureanhydrid fluor. in concentrirter Schwefelsäure schwach blau.[15])

4'-Methoxy-α-naphtoflavon fluor. in Schwefelsäure grün.[16])

---

1) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 255 (1878).
2) W. Trzcinski, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2835—2841 (1883).
3) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **38**. p. 789—793 (1907).
4) G. Knecht, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1375—1378 (1882).
5) F. Ullmann und H. Kipper, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2120—2126 (1905).
6) St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1693—1697 (1901).
7) Skraup, Monatsh. f. Chem. **3**. p. 543 (1882), **6**. p. 762 (1885).
8) St. von Kostanecki und L. Lloyd, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2943—2950 (1901).
9) T. Emilewicz und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 309—314 (1899).
10) St. von Kostanecki und V. Lampe, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 773-778 (1904).
11) A. Edelstein und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1507—1509 (1905).
12) H. Friedl, Ch. Weizmann, M. Wyler, Journ. chem. Soc. **91**. p. 1584—1586 (1907).
13) P. Fritsch, Lieb. Ann. **289**. p. 1—27 (1895).
14) St. von Kostanecki und B. Rózicki, Ber. chem Ges. **34**. p. 102—109 (1901).
15) H. von Pechmann und Cohen, Ber. chem. Ges. **17**. p. 2130 (1884).
16) E. Keller und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 1034—1037 (1899).

2-Methoxy-naphtoxanthon fluor. in Schwefelsäure schön grün.[1])

Methoxynaphtoxazon fluor. in Eisessig grün.[2])

5-Methoxy-β-naphtyl-salicylsäure fluor. in warmer Schwefelsäure grün.[3])

2-Methoxyphenanthren fluor. in Aether, Alcohol und Ligroin schwach blau.[4])

α-(o-Methoxyphenyl)-δδ-dimethylfulgid fluor. in der primären Form schwach blau, in der Iso-Form schön blau, in der Allo-Form schön grün. Siehe Fulgide.

α-(p-Methoxyphenyl)-δδ-dimethylfulgid fluor. in Chloroform blau. Siehe Fulgide.

α-(o-Methoxyphenyl)-δδ-diphenylfulgid fluor. in Chloroform sehr schwach grün. Siehe Fulgide.

o-Methoxy-phenylen-salicylsäure fluor. in conc. Schwefelsäure schwach grün.[5])

α-(p-Methoxy-phenyl)-δ-phenylfulgid fluor. in Chloroform grün. Siehe Fulgide.

1'-Methovinyl-hydrochinondimethyläther fluor. in Alcoholen blau bis violett.[6])

2-Methoxy-xanthon fluor. in Alcohol blau, in Schwefelsäure grün.[7])

2'-Methyl-3'-acetamino-9-phenyl-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol blau, in Benzol mehr blauviolett.[8])

Methylacridin fluor. als Chlorid blaugrün.[9])

Methylacridinchloral (ω-Trichlor-β-oxypropylacridin) fluor. in Schwefelsäure grüngelb.[10])

β-Methyl-aesculetin = 4-Oxy-methoxy-cumarol.

β-Methyl-3-aethoxychromon fluor. in conc. Schwefelsäure violettblau.[11])

2-Methyl-3'-äthylamino-9-phenyl-1.2-hydronaphtalacridin fluor. in Alcohol blau.[12])

2'-Methyl-3'-äthylamino-9-phenyl-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol

---

1) F. Ullmann und H. Kipper, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2120—3126 (1905).

2) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 1807—1915 (1903).

3) F. Ullmann und H. Kipper, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2120—2126 (1905).

4) R. Pschorr, Ber. chem. Ges. **14**. 3. p. 3898—4007 (1901).

5) F. Ullmann und M. Zlokasoff, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2111—2119 (1905).

6) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **39**. p. 789—793 (1905).

7) F. Ullmann und H. Kipper. Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2120—2126 (1905).

8) F. Ullmann, N. A. Racowitza und M. Rosenband, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 316—335 (1902).

9) A. Bernthsen und Bender, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1802—1821 (1883).

10) A. Bernthsen und Muhlert, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1541—1551 (1887).

11) M. Bloch und St. von Kostanecki, Ber. chem. **33**. 1. p. 471—476 (1900).

12) F. Ullmann und M. Rozenband, B. Mühlhausen, E. Gretter, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 326—240 (1902).

blau, in Benzol blaugrün. Das Chlorhydrat des — fluor. in Alcohol grün, das Nitrat leuchtend grün.[1])

2-Methyl-3-aethyl-4-anhydromethyl-7-oxy[1.4-benzopyranol], picrinsaures, fluor. in Schwefelsäure schwach blau.[2])

Methylalcohol fluor. schwach blau.[3])

Methylamidochlorbenzoesäure fluor. in Alcohol stark blau.[4])

Methylaminhydrochlorid siehe p. 1028.

Methyl-amino-naphtacridin fluor. in heissem Alcohol gelbgrün, in Aether Benzol, Toluol, schwach blaugrün, in Eisessig und conc. Schwefelsäure intensiv grün; die Acetyl-Verbindung des — fluor. in Eisessig und conc. Schwefelsäure grün.[5])

2'-Methyl-3-amino-6-oxy-9-phenyl-acridin fluor. in Natronlauge grün, in Schwefelsäure stark grün.[6])

2'-Methyl-3'-amino-9'-phenyl-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol grün, stärker bei Zusatz von Salzsäure, in Benzol und Toluol grünblau, in Schwefelsäure grün.[7])

Methylanilidocarbamidophenol fluor. unverdünnt blau.[8])

Methylanthracen fluor. fest blau, wenn unrein grün.[9])

1-Methylanthracen fluor. schwach blau, 2.3-Dimethylanthracen und 1.4.6-Trimethylanthracen blaugrün.[10])

Methyl-apoharmin-carbonsäure fluor. in ammoniak. Lösung bläulich.[11])

2'-Methyl-3'-benzylamino-9-phenyl-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol grün, in Benzol und Toluol blaugrün, in Eisessig gelbgrün.[12])

Methylbrasilin fluor. in Alcohol und Eisessig gelbgrün.[13])

Methylchinizarin fluor. in Lösungen gelblichgrün.[14])

β-Methylchromin fluor. in dicker Schicht in conc. Schwefelsäure violettblau.[15])

β-Methylcumarin-p-trimethylammoniumjodid fluor. in verdünnten Lösungen blau.[16])

---

1) F. Ullmann, M. Rozenband, B. Mühlhausen, E. Gretter, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 326—250 (1902).

2) C. Bülow und J. Deiglmayr, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 4528—4531 (1904).

3) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).

4) W. L. Coste und J. Bodewig, Ber. chem. Ges. **18**. p. 428—432 (1885).

5) F. Ullmann und E. Naef, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 912—919 (1900).

6) F. Ullmann und R. Fitzenkim, Ber. chem. Ges. **38**. 4. p. 3787—3796 (1905).

7) F. Ullmann, N. A. Racowitza und M. Rozenband, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 316—325 (1902).

8) O. Kuckert, Ber. chem. Ges. **18**. p. 618—620 (1885).

9) J. Weiler, Ber. chem. Ges. **7**. p. 1185—1189 (1874).

10) K. Elbs, J. pract. Chem. (2) **35**. p. 482 (1887). ib. (2) **41**. p. 1 (1890).

11) O. Fischer und Chr. Buck, Ber. chem. Ges. **38**. 1. p. 329—335 (1905).

12) F. Ullmann, M. Rozenband, B. Mühlhausen, E. Gretter, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 326—340 (1902)

13) Chr. Dralle, Ber. chem. Ges. **17**. p. 372—376 (1884).

14) N. Nietzky, Ber. chem. Ges. **10**. p. 2011 (1877).

15) M. Bloch und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 1998—2001 (1900).

16) H. von Pechmann und O. Schwarz, Ber. chem. Ges. **33**. 3. p. 3690—3699 (1899).

Methylcumarsäure fluor. in Soda und Alcalien stark grün.[1]
Methyl-α-cyanobenzanilin fluor. in Alcohol stark blutroth.[2]
Methyldesoxycinchonidin fluor. in verdünnter Schwefelsäure blau.[3]
2'-Methyl-3'-diäthylamino-9-phenyl-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol, Benzol, Schwefelsäure und Essigsäure grün. Das Bromhydrat des — fluor. grün.[4]
2'-Methyl-3'-dimethylamino-9-phenyl-1.2-hydronaphtacridin fluor. in Alcohol und in Benzol blau.[5]
2'-Methyl-3'-dimethylamino-9-phenyl-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol grün. Das Chlorhydrat und das Nitrat des — fluor. grün.[6]
Methylenblau fluor. in Wasser roth. Vergl. auch § 429.[7]
Methylendi-β-naphtylamin fluor. in Aether dunkelblau, seine Salze himmelblau.[8]
B.2.3-Methylendioxyisochinolin fluor. in saurer verdünnter Lösung grün.[9]
Methylendioxy-nitro-anthranilsäure fluor. in Wasser und Alcohol grün.[10]
Methylendioxy-pheno-phenanthrazin fluor. in Lösung violett.[11]
Methylen-m-p-dioxystilben fluor. in Lösung.[12]
γ-Methylendiphenylen fluor. in Alcohol und Eisessig schwach blau.[13]
Methylendiphenylenoxyd fluor. in concentrirter Schwefelsäure intensiv grün.[14]
Methylenviolett (Dimethylthioxolin) fluor. roth in Alcohol, Aceton, Chloroform, Aether, Benzol, Ligroin, Cumol, nicht in Anilin.[15]
Methyleosinkalium fluor. nach Bindschedler und Busch in Alcohol blau, nach Linhardt grün mit Maximum bei 566; siehe p. 1086.[16]

---

1) K. Fries und W. Klostermann, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 971—775 (1906).
2) F. Sachs und M. Goldmann, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 3319—3361 (1902).
3) W. Königs und M. Höppner, Ber. chem. Ges. **31**. 2. p. 2315—2364 (1898).
4) F. Ullmann, M. Rozenband, B. Mühlhausen, E. Gretter, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 326—240 (1902).
5) F. Ullmann, M. Rozenband, B. Mühlhausen, E. Gretter, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 326—240 (1902).
6) F. Ullmann, M. Rozenband, B. Mühlhausen, E. Gretter, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 326—240 (1902).
7) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 19.
8) R. Möhlau und O. Haase, Ber. chem. Ges. **35**. 4. p. 4164—4172 (1902).
9) P. Fritsch, Lieb. Ann. **286**. p. 1—27 (1895).
10) O. Hertz, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2853—2860 (1905).
11) O. Hertz, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2853—2860 (1905).
12) H. Kauffmann, Buch, p. 43 (1890).
13) Cornelly, Journ. chem. Soc. **37**. p. 701 (1881). — Noack p. 127.
14) Merz und Weith, Ber. chem. Ges. **14**. p. 187. (1881).
15) A. Bernthsen, Lieb. Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
16) R. Bindschedler und Busch, Chem. News **38**. p. 226 (1878).

Methylinden fluor. in conc. Schwefelsäure.[1])

2'-Methyl-3'-methylamino-9-phenyl-1.2-hydronaphtacridin fluor. in Alcohol blaugrün, in Benzol blau.[2])

2'-Methyl-3'-methylamino-9-phenyl-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol blaugrün, in Benzol blau.[3])

2'-Methyl-3'-methoxy-9-phenyl-1.2-naphtacridin fluorescirt grün, in Aether stark blaugrün.[4])

Methylnaphtacridin fluor. in Alcohol intensiv blau, in Eisessig und conc. Schwefelsäure schwach blaugrün; das Chlorhydrat fluor. in Alcohol blaugrün.[5])

10-Methyl-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol, Aether, Toluol blau, in Eisessig blaugrün.[6])

Methylnaphtofurfurancarbonsäureäther fluor. in festem Zustande grün.[7])

Methyl-β-naphto-α-furfuransaures Natrium fluor. in festem Zustande bläulich.[8])

5-Methoxy-2-nitro-9-phenylacridin fluor. in Aether und Benzol grün.[9])

Methyloxanthranol fluor. in Alcohol intensiv blau.[10])

β-Methyl-2-oxychromon fluor. in Schwefelsäure grünlichblau.[11])

β-Methyl-3-oxychromon fluor. in concentrirter Schwefelsäure blauviolett.[12])

Methyl-oxy-phenyl-naphtacridin fluor. in Schwefelsäure dunkelgrün.[13])

Methyloxypyridoncarbonsäure, Baryumsalz der — fluor. in Wasser stark violett.[14])

2-Methyl-phenacylidenflaven fluor. in conc. Schwefelsäure grün.[15])

2-Methyl-γ-phenonaphtoxazon fluor. schwach in Benzol.[16])

Methylphenylacridiniumhydroxyd liefert Salze, die in Wasser stark grün fluor. Nur das Jodid fluor. nicht.[17])

---

1) Joh. Thiele und A. Brückner, Lieb. Ann. **347**. p. 249—274 (1906).

2) F. Ullmann und M. Rozenband, B. Mühlhausen, E. Gretter, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 326—240 (1902).

3) F. Ullmann und M. Rozenband, B. Mühlhausen, E. Gretter, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 326—240 (1902).

4) F. Ullmann und R. Fitzenkam, Ber. chem. Ges. **38**. 4. p. 3787—3799 (1905).

5) F. Ullmann und E. Naef, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 905—912 (1900).

6) F. Ullmann und A. La Torre, Ber. chem. Ges. **37**. 3. p. 2922—2928 (1904).

7) A. Hantzsch und G. Pfeiffer, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1301—1305 (1886).

8) A. Hantzsch und G. Pfeiffer, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1301—1305 (1886).

9) F. Ullmann und H. W. Ernst, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 296—310 (1906).

10) C. Liebermann und L. Landshoff, Ber. chem. Ges. **14**. p. 445—462 (1881).

11) C. Crivelli und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 2512—2014 (1900).

12) M. Bloch und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 471—476 (1900).

13) F. Ullmann und R. Fitzenkam, Ber. chem. Ges. **38**. 4. p. 3784—3796 (1905).

14) Fr. Feist, Ber. chem. Ges. **35**. 2. p. 1545—1556 (1902).

15) W. Feuerstein und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 705—710 (1898).

16) E. Strohbach, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4136 (1901).

17) A. Bernthsen, Ber. chem. Ges. **16**. p. 767—769 (1883).

Methylphenylallylpyrrol fluor. unverdünnt blau.[1])
Methylphenylanthracen fluor. in Alcohol und Aether intensiv blaugrün.[2])
2'-Methyl-9-phenyl-1.2-naphtacridin fluor. in Alcohol schwach blau, bei Zusatz von Salzsäure stark grün. Das Chlorhydrat des — fluor. grün.[3])
Methylthionin fluor. in Alcohol roth.[4])
Methyl-trioxy-fluoron fluor. in Alcohol und Schwefelsäure gelbgrün.[5])
N-Methyltriphenazinoxazin fluor. in Benzol, Aether und Ligroin hellgrün, in Alcohol gelb.[6])
N-Methyltriphenoxazinphenylazonium fluor. in Benzol bei Ligroinzusatz ziegelroth, das Chlorid des — fluor. in Wasser roth.[7])
Methyltriphenylmethan fluor. in Alcohol, Aether, Benzol und Eisessig blau.[8])
β-Methylumbelliferon fluor. in Alcalien und Ammoniak intensiv blau.[9])
β-Methylumbelliferonmethyläther fluor. in concentrirter Schwefelsäure intensiv blau.[10])
2-Methylxanthon fluor. in Schwefelsäure schön grün.[11])
4-Methylxanthon fluor. in Schwefelsäure schön grün.[12])
Metol siehe p. 1028.
Micrococcus erythromyxa (Zopf) producirt einen Farbstoff, welcher blaugrün fluorescirt. Siehe p. 86.
Modebraun vergl. § 429.
Monoacetylfluoresceinäthylester fluor. in Aceton und Alcohol grün.[13])
Monoacetylphenylanthranol fluor. in Alcohol, Aether, Benzol und Aceton blau.[14])
Monoacetylumbelliferon fluor. in warmem Alcohol blau.[15])
Monoäthyläsculetin fluor. in Alcohol, Aether und Benzol blau.[16])
Monoäthyldaphnetein fluor. in Aether, Benzol, Alcohol und Alcalien schwach blau.[17])

---

1) L. Lederer und C. Paal, Ber. chem. Ges. **18**. p. 2591—2599 (1885).
2) W. Hemilian, Ber. chem. Ges. **16**. p. 565 (1883).
3) F. Ullmann, N. A. Racowitza und M. Rozenband, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 316 - 325 (1902).
4) A. Bernthsen und A. Goske, Ber. chem. Ges. **20**. p. 924—934 (1887).
5) C. Liebermann und S. Lindemann, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 1171—1180 (1904).
6) E. Diepolder, Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 3514—3532 (1899).
7) E. Diepolder, Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 3514—3532 (1899).
8) W. Hemilian, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2360—2376 (1883).
9) H. von Pechmann und C. Duisberg, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2119—2128 (1883).
10) H. von Pechmann und C. Duisberg, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2119—2128 (1883).
11) F. Ullmann und M. Zlokasoff, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2111—2119 (1905).
12) F. Ullmann und M. Zlokasoff, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2111—2119 (1905).
13) W. Feuerstein und M. Dutoit, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2637—2642 (1901).
14) A. Bayer, Lieb. Ann. **202**. p. 36—140 (1880).
15) H. Hlasiwetz, Ber. chem. Ges. **4**. p. 550—553 (1871).
16) W. Will, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2106—2109 (1883).
17) W. Will und O. Jung, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1081—1091 (1884).

Monäthyltetrabromfluorescein = Spriteosin = Primrose fluor. in Lösungen gelbgrün.[1])

Monoamidofluoran fluor. in Schwefelsäure schwach grün.[2])

γ-Monoamidoisophtalsäureäthyläther fluor., ebenso wie der Methyläther, in Aether violett.[3])

Monoamidopyren fluor. in Alcohol tiefblau, das Chlorhydrat in Alcohol blau.[4])

α-Monoamidouvitinsäure fluor. in Alcohol röthlichblau, wenn unrein blaugrün. Ebenso fluor. die β-Säure.[5])

Monoanilino-diphenylfluorindin fluor. in Alcohol bei Ammoniakzusatz, ferner in Benzol, Aether und engl. Schwefelsäure äusserst intensiv purpurroth; Salzsäure zerstört die Fluorescenz.[6])

Monobromamidobarbitursäure fluor. in Wasser grün.[7])

Monobromfluorescein fluor. in verdünnter alcalischer Lösung grün.[8])

Monobromnaphtalsäureanhydrid, die Alcalisalze fluor. in wässriger Lösung sehr stark grün.[9])

Monobrom-α-orcindichroin fluor. in Alcalien braun.[10])

Monobromphenanthren fluor. schwach in Alcohol.[11])

Monobrom-α-tetraresorcindichroinäther fluor. in Wasser oder Alcalien braun.[12])

Monobromumbelliferonäthyläther fluor. in Alcohol intensiv violett.[13])

Monobromumbelliferonmethyläther fluor. in Alcohol grün.[14])

Monochlor-diphenylfluorindin fluor. in verdünntem Alcohol bei Ammoniakzusatz intensiv zinnoberroth.[15])

Monochlordicyanhydrochinon fluor. in Sodalösung grün.[16])

Monochlor-monophenylfluorindin fluor. in Alcohol bei Zusatz von Ammoniak sehr stark ziegelroth.[17])

Monochlor-α-pentaresorcindichroinäther fluor. in Alcalien braun.[18])

---

1) A. Baeyer, Lieb. Ann. **183**. p. 1—74 (1876).
2) R. Meyer und L. Friedland, Ber. chem. Ges. **32**. 2 p. 2108—2112 (1899).
3) Br. Beyer, J. pract. Chem. (2) **25**. p. 465—517 (1882).
4) G. Goldschmiedt, Ber. Wien. Akad. **84**. 2. p. 615 (1882).
5) C. Böttinger, Ber. chem. Ges. **9**. p. 804—810 (1876).
6) F. Kehrmann und B. Guggenheimer, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1217—1224 (1901).
7) F. Mulder, Ber. chem. Ges. **14**. p. 1060—1061 (1881).
8) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1230 (1876).
9) L. Francesconi e G. Bargellini, Gazz. chim. Ital. (2) **32**. p. 73—96 (1902).
10) H. Brunner und Ph. Chruit, Ber. chem. Ges. **21**. p. 2479—2486 (1888).
11) R. Anschütz, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1217—1219 (1878).
12) H. Brunner und Ph. Chruit, Ber. chem. Ges. **21**. p. 2479—2486 (1888).
13) W. Will und P. Beck, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1777—1786 (1886).
14) W. Will und P. Beck, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1777—1786 (1886).
15) F. Kehrmann und B. Guggenheimer, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1217—1224 (1901).
16) J. Thiele und Fr. Günther, Lieb. Ann. **347**. p. 45—66 (1906).
17) F. Kehrmann und B. Guggenheim, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1217—1724 (1901).
18) H. Brunner und Ph. Chruit, Ber. chem. Ges. **21**. p. 2479—2486 (1888).

Monochlor-α-orcindichroin fluor. in alcohol.-alcalischer Lösung braun.[1])
Monocyanhydrochinondimethyläther = Dimethylgentisinsäurenitril fluor. in Alcohol schwach violett. Vergl. auch Dicyanhydrochinondimethyläther.[2])
Monomethyläther des 2.7-Dioxy-naphtalins fluor. in Schwefelsäure blaugrün, der Dimethyläther gelbgrün.[3])
Monomethylaposafranin, Chlorid des — fluor. in Alcohol stark hellroth.[4])
Monomethylhydrophenylacridin fluor. in Alcohol bei Zusatz von Natriumnitrat und Salzsäure grün.[5])
Monomethylnaphtylamin fluor. in Aether blau.[6])
Mononitrodiäthylanilin fluor. in festem Zustande blau.[7])
Mononitrodiphenylfluorindin fluor. in Nitrobenzol deutlich roth.[8])
α-Monoxynaphtacenchinon + Schwefelsäure + Borsäure fluor. zinnoberroth.[9])
Monoxynaphtacenchinonsulfosäure fluor. in Schwefelsäure gelb.[10])
Monoxyphenylanthranol fluor. im Aether intensiv grün.[11])
Morin-Thonerde-Lösung, fluor., wie zuerst Goppelsröder gefunden hat,[12]) intensiv malachitfarbig grün. Nach Hagenbach[13]) besteht das Fluorescenzlicht aus einem Bande von 646 bis 460 mit Maximum bei 516. Die Erregung beginnt bei 496 und reicht mit einem Maximum bei 446 bis ins Ultraviolett.
Munjistin = Purpuroxanthincarbonsäure fluor. in Aether und Eisessig orangegrün, fest grün.[14])
Murexid fluor. in Alcohol beim Licht des electrischen Funkens blau.[15])
Mycoporphyrin, Farbstoff aus abgestorbenen Sclerotien und Fruchtträgern von Penicilliopsis clavaraeformis fluor. in Alcohol zwischen 650—630, 610—600. Vergl. p. 82.[16])
Myricilalcohol siehe p. 1028.

---

1) H. Brunner und Ph. Chruit, Ber. chem. Ges. **21**. p. 2479—2486 (1888).
2) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906). — Buch p. 38 (1906).
3) H. Bunzli und H. Decker, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 3268—3273 (1905).
4) F. Kehrmann und A. Wetter, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 966—971 (1898).
5) A. Bernthsen und F. Bender, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1802—1821 (1883).
6) L. Landshoff, Ber. chem. Ges. **11**. p. 638—646 (1878).
7) E. Lippmann und F. Fleissner, Ber. Wien. Acad. **87**. 2. p. 722. (1883). — Ber. chem. Ges. **16**. p 2768 (1883).
8) F. Kehrmann und B. Guggenheimer, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1217—1224 (1901).
9) Chr. Deichler und Ch. Weizmann, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 719—716 (1903).
10) H. von Pechmann, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1608—1618 (1880).
11) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 72—74 (1872).
12) Goppelsröder, Pogg. Ann. **131**. p. 464—471 (1867). ib. **134**. p. 152 (1868).
13) J. Stenhouse, Lieb. Ann. **130**. p. 325 (1863) — Noack, p. 68.
14) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **87**. p. 1791—1795 (1905).
15) J. Reinke, Ann. Jard. Bot. de Buitenzorg. **6**. p. 73—78 (1887)*.
16) F. Ullmann und W. Denzler, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 4332—4339 (1902).

N

1.2-Naphtacridin fluor. in Alcohol blau, in Schwefelsäure schön blaugrün,[1]) in Eisessig schön blau,[2]) das Nitrat des — fluor. in Wasser, Alcohol und Schwefelsäure grün, das Chlorhydrat des — fluor. wie das Nitrat,[3]) das Jodmethylat des — fluor. in Wasser schwach grün.[4])

2.1-Naphtacridin fluor. in Eisessig stark grün, in Alcohol schön blau, in Aether und Benzol schwach blau, in Schwefelsäure grün. Das Chlorhydrat des — fluor. in Alcohol schön blau; das Jodmethylat fluor. in Alcohol blaugrün.[5])

β-Naphtacridin fluor. in Pyridin, Alcohol, Aceton und Aether gelbgrün.[6])

α-Naphtacridin-2.11-disulfosäure fluor. in Schwefelsäure blau.[7])

β-Naphtacridin-3.10-disulfosäure fluor. in Schwefelsäure grünblau.[8])

β-Naphtacridon fluor. in Schwefelsäure grün, in alcoholischer Kalilauge grüngelb.[9])

Naphtacrihydrindin fluor. in Schwefelsäure blau.[10])

Naphtaleosin fluor. in Alcalien oder Carbonaten carmoisinroth bis gelb.[11])

Naphtalfluorescein fluor. in Alcalien intensiv grün.[12])

Naphtalin siehe § 635; 0.02 gr. in 50 ccm Alcohol, mit *Hg*-Quarzlampe angeregt, geben 9 Fluorescenzbanden zwischen 3570—3140. Vergl. auch p. 1028. Für die Fluorescenz des Dampfes vergl. p. 913.

Naphtalinroth = Magdalaroth, Magentaroth, ist einer der am häufigsten auf Fluorescenz untersuchten Körper. Man vergl. die Darstellung des Streites um die Gültigkeit der Stokes'schen Regel. Bei der Beurtheilung der Fluorescenzbeobachtungen entsteht eine gewisse Schwierigkeit dadurch, dass es nicht zu ermitteln ist, welche Substanz in jedem Falle vorgelegen hat. Das technische Product enthält nach O. Fischer und Hepp[13]) zwei total verschiedene Basen $C_{30}H_{19}N_3$ und $C_{30}H_{20}N_4$, von denen nur die letztere dem reinen Naphtalinroth zukommt. Reine Lösungen in Alcohol und Wasser (heiss) fluor. erst nach Schütteln mit Luft (Kohlensäurezutritt); somit sollen nur die Salze fluor. Ueber das Fluorescenzspectrum liegen zahlreiche Angaben vor, von denen ich nur einige erwähne. Die erste genauere Untersuchung rührt von Lommel her,[14])

1) F. Ullmann und C. Baezner, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2670—2672 (1902).
2) C. Baezner, Ber. chem. Ges. **37**. 3. p. 3077—3083 (1904).
3) F. Ullmann und A. La Torre, Ber. chem. Ges. **37**. 3. p. 2922—2928 (1904).
4) F. Ullmann und A. La Torre, Ber. chem. Ges. **37**. 3. p. 2922—2928 (1904).
5) E. Strohbach, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4146—4158 (1901).
6) R. Möhlau unn O. Haase, Ber. chem. Ges. **35**. 4. p. 4172—4177 (1902).
7) R. Möhlau und O. Haase, Ber. chem. Ges. **35** 4. p. 4172—4177 (1902).
8) E. Strohbach, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4146—4158 (1901).
9) R. Möhlau und O. Haase, Ber. chem. Ges. **35**. 4. p. 4164—4172 (1902).
10) A. Terisse, Lieb. Ann. **227**. p. 133 (1885).
11) A. Terisse, Lieb. Ann. **227**. p. 133 (1885).
12) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
13) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
14) E. Lommel, Pogg. Ann. **143**. p. 26—51 (1881).

der später das Naphtalinroth in die erste Classe rechnet[1]) und ein erregendes Maximum bei 568, eine Fluorescenzbande bei 695—557, mit Maximum bei 594 findet.[2]) Nach Hagenbach[3]) fluorescirt — von 704—550 mit Maximum bei 601; erregend wirkt der Spectralbezirk 620 bis 397 mit einem starken Maximum von 589—570, einem schwächeren von 527—517 und einem noch schwächeren bei 397. Linhardt giebt für das Maximum der Fluorescenz 593 (vergl. p. 1086), G. C. Schmidt[4]) für das Maximum der Fluorescenz in Alcohol 593, in Gelatine 608, für das Maximum der erregenden Absorption in Alcohol 571, in Gelatine 580 (vergl. p. 1088). Stenger[5]) findet für das Maximum des Fluorescenzspectrums in Schwefelkohlenstoff 584, in Benzol 580, in Toluol 578, in Isobutylalcohol 578, in Amylalcohol 577, in Propylalcohol 576, in Aether 573, in Aethylalcohol 573, in Chloroform 571, in Methylalcohol 570, in Aceton 569. Nach Nichols und Merritt[6]) erhält man ein Fluor.-Band zwischen 6600 und 5500 mit Maximum bei 5940, vergl. Fig. 133 p. 1041 dieses Bds. Grösste erregungsfähige Wellenlänge ist 6320. Löst man N. zuerst in Aethylalcohol und mischt diesen mit Benzol, Toluol, Chloroform, Amyl-, Aethyl-, Methylalcohol, so verhalten sich die Fluor.-Helligkeiten wie 1:1:1.8:2.5:3.7:3.7 (vergl. § 703).[7]) Weitere Einzelheiten findet man bei Lubarsch, ferner in § 429, sowie p. 1011, p. 1021, p. 1046.

Naphtalsäureanhydrid fluor. nach Behr und van Dorp[8]), Sachs und Everding[9]) in concentrirter Schwefelsäure blau, nach Francesconi und Bargellini[10]) ebenso wie die Alcalisalze grün.

Naphtanthracen fluor. intensiv gelbgrün.[11])

Naphtazarin siehe § 635, p. 903 (Fluor. des Dampfes).

α-β-Naphtazin fluor. in Alcohol, Eisessig, Benzol schwach violett.[12])

S,α-β-Naphtazin fluor. in Eisessig sehr stark grün, in Alcohol blaugrün, in Benzol blau.[13])

Naphtionsäure = α-Naphtylaminsulfosäure fluor. in heissem Wasser

---

1) E. Lommel, Wiedem. Ann. **10**. p. 449—472, p. 631—654 (1880).
2) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878). — Pogg. Ann. **159**. p. 514—536 (1876).
3) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 84—72 (1872).
4) G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **58**. p. 103—130 (1896).
5) F. Stenger, Wiedem. Ann. **28**. p. 201—230 (1886).
6) E. Nichols and E. Merritt, Physic. Rev. **18**. p. 403—418 (1904).
7) O. Knoblauch, Wiedem. Ann. **54**. p. 193—220 (1895).
8) Arno Behr und W. A. van Dorp, Lieb. Ann. **172**. p. 263—278 (1874).
9) Fr. Sachs und W. Everding, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 958—471 (1903).
10) L. Francesconi e G. Bargellini, Gazz. chim. Ital. (2) **32**. p. 73—96 (1902).
11) K. Elbs, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2210 (1886). — Gabriel und Colmann, Ber. chem. Ges. **33**. p. 447 (1900).
12) W. Will und P. Beck, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1777—1789 (1886).
13) F. Ullmann und J. S. Ankersmit, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1811—1822 (1905).

oder in Alcohol intensiv grün, das Anilinsalz der — fluor. in warmem Wasser stark blauviolett,[1]) das *Na*-Salz fluor. in Wasser schön blau.[2])

Naphtindon fluor. gelb in neutraler Lösung, stärker in saurer.[3])

Naphtochinaldin fluor. in Säuren grün, bei geringer Concentration blau.[4])

β-Naphtochinolinjodmethylat fluor. in Lösungen schwach blau.[5])

Naphtochinon fluor. in Aether intensiv grün.[6])

α-Naphtochinondimalonsäureäthylester fluor. in wässriger Sodalösung vorübergehend mit grüner Farbe.[7])

α-Naphtocumarin fluor. in Lösungen mit gelbgrüner oder blauer Farbe.[8])

β-Naphtocumarin fluor. in heissem Wasser bläulich.[9])

β-Naphtocumarin-α-carbonsäureester fluor. in Alcohol stark blaugelb.[10])

Naphtoesäure vergl. p. 1028; die 2.3-Aminonaphtoesäure fluor. in Wasser, Alcohol und Aether grün.[11])

α-Naphtoflavanon fluor. in Alcohol schön blauroth.[12])

Naphtoflavon fluor. in Schwefelsäure intensiv grün.[13])

α-Naphtoflavon fluor. in conc. Schwefelsäure grün.[14])

Naphtoflavonol fluor. in Schwefelsäure grün.[15])

α-Naphtofluoran fluor. in conc. Schwefelsäure schwach gelb.[16])

β-Naphtofluoran fluor. in conc. Schwefelsäure feurig roth.[17])

β-Naphtol fluor. in Alcalien grünblau.[18]) Bei Einwirkung auf Piperonal in Eisessig entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_{28} H_{18} O_{3}$, der in warmer Schwefelsäure grün fluorescirt; bei Einwirkung auf Cuminol entsteht $C_{30} H_{24} O$, das in warmer Schwefelsäure grünlich fluorescirt; bei Einwirkung auf Anisaldehyd entsteht $C_{28} H_{20} C_{2}$ mit der gleichen Fluores-

1) H. Schiff, Lieb. Ann. **239**. p. 349—387 (1887).
2) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch. p. 52.
3) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
4) L. Knorr, Ber. chem. Ges. **17**. p. 544—546 (1884).
5) Skraup und Cobenzl, Monatshefte für Chemie. **4**. p. 436. — Noack, p. 130.
6) Th. Hermann, Lieb. Ann. **151**. p. 63—90 (1869).
7) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **33**. 1. p. 566—578 (1900).
8) K. Bartsch, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 1966—1976 (1903).
9) G. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **16**. p. 663—686 (1883).
10) K. Bartsch, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 1966—1976 (1903).
11) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. **28**. p. 3096 (1895).
12) G. Woker, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 1649—1653 (1906).
13) G. Woker, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 1649—1653 (1906).
14) St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 705—710 (1898).
15) G. Woker, Ber. chem. Ges. **39**. 1. 1649—1653 (1906).
16) R. Meyer, Zeitschrift, p. 179. — J. Grabowki, Ber. chem. Ges. **4**. p. 661 (1873). — R. Meyer, Ber. chem. Ges. **26**. p. 207 (1893).
17) R. Meyer, Ber. chem. Ges. **24**. p. 1414, p. 2600 (1891). ib. **26**. p. 306 (1893). — Festschrift p. 179.
18) L. Lunge und R. Burckhardt, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1598—1600 (1884).

cenz; bei Einwirkung auf Salicylaldehyd $C_{27} H_{18} O_2$ mit grünlicher Fluorescenz in heisser Schwefelsäure.[1])

Naphtol, — das 2.5-Amido-β-naphtol fluor. in Wasser und Alcohol schön violettblau.[2])

α-Naphtol-azonaphtylsulfosäure (Säurebraun) — fluorescirt lavendelfarbig in sehr verdünnter wässriger Lösung.[3])

β-Naphtol-β-disulfosäure und β-Naphtol-α-disulfosäure liefern Salze, die in Wasser bei Ammoniakzusatz blaugrün fluor.[4])

α-Naphtolmaleinfluorescein fluor. in Alcohol bei Ammoniakzusatz intensiv grün.[5])

β-Naphtolmonosulfosäure liefert wasser- und alcohollösliche Salze mit schwacher blauer Fluorescenz.[6])

β-Naphtoltrisulfosäure fluor. in ammoniakalischem Wasser grün.[7])

1.3.6.8-α-Naphtoltrisulfosäure, das *Na*-Salz der — fluor. in Wasser schwach grüngelb, ebenso die 2.3.6.8-β-Naphtoltrisulfosäure.[8])

α-Naphtolresorcinolphtaleinanhydrid fluor. in Alcalien, Alcohol, Essigsäure, Schwefelsäure mit versch. Farben, ebenso der Methyläther des —.[9])

α-Naphtolresorcinphtaleinanhydrid ist in Alcalien, Alcohol, Essigsäure, Schwefelsäure mit verschiedenfarbiger Fluor. löslich, ebenso der Methyläther.[10])

Naphtophenazonium, die Salze des — fluor. in Lösungen hellgelb.[11])

Naphtophenazoniumchlorid, die m-Aethyl-chlor-Verbindung des — fluor. in Alcohol schwach grünlichbraun.[12]) Das 2-Acetamino-6-aminophenyl-Derivat fluor. in Alcohol feuerroth.[13])

Naphtoresorufamin und Dinaphtoresorufamin fluor. in Lösungen intensiv roth.[14])

Naphtosafranol siehe Oxyrosindon.

1.8-Naphtsultan-2.4-disulfosäure, das *Na*-Salz der — fluor. in Wasser grün.[15])

---

1) M. Rogow, Ber. chem. Ges. **33**. 3. p. 3535—3538 (1900).
2) P. Friedländer und St. Szymanski, Ber. chem. Ges. **25**. p. 2076—2083 (1892).
3) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
4) J. Griess, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1957—1965 (1880).
5) R. Burckhardt, Ber. chem. Ges. **18**. p. 2864—2870 (1885).
6) H. E. Armstrong nnd Graham, Journ. chem. Soc. (2) **39**. p. 133 (1881).
7) L. Limpach, Ber. chem. Ges. **16**. p. 981 (1883).
8) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 21.
9) A. Friedl, Ch. Weizmann, M. Wyler, Journ. chem. Soc. **91**. p. 1584—1586 (1906).
10) A. Friedl, Ch. Weizmann, Max Wyler, Journ. chem. Soc. **91**. p. 1584—1586 (1906).
11) F. Kehrmann, Ber. chem. Ges. **29**. p. 2316—2323 (1896).
12) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **31**. 2. p. 2477—2485 (1898).
13) F. Kehrmann, F. Rademacher und O. Feder, Ber. chem. Ges. **31**. 3. p. 3076—3086 (1898).
14) F. Kehrmann und Mascioni, Ber. chem. Ges. **28**. p. 367 (1895).
15) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 22.

m-Naphtylamidonaphtindon fluor. feurig gelbroth in neutraler, grünlichgelb in saurer Lösung.[1])
α-Naphtylamin fluor. in Alcohol violett, in Benzol nicht sichtbar.[2])
β-Naphtylamin fluor. in Wasser stark blau. Die Salze fluor. nicht.[3]) Nach Kauffmann und Beisswenger ist die Fluorescenz in Alcohol blauviolett, in Benzol nicht sichtbar.[4])
α-Naphtylamindisulfosäure, das *Na*-Salz der — fluor. in Wasser gesättigt grün; die β-Naphtylamindisulfosäure fluor. in Wasser blau.[5])
β-Naphtylamin-β-naphtoesäure fluor. in Schwefelsäure, Alcohol, Pyridin grün, in alcoholischer Kalilauge grüngelb.[6])
α-Naphtylaminsulfosäure = Naphtionsäure.
2.5-Naphtylendiamin und 1.5-Naphtylendiamin fluor. in wässrigen Lösungen stark blau, das 1.7-Naphtylendiamin nicht merklich.[7])
β-Naphtylen-phenylenoxyd fluor. in Toluol und Eisessig je nach Concentration blau bis violett, in verdünnter Schwefelsäure orangeroth.[8])
α-Naphtylmethyläther fluor. in Aether blau.[9])
m-Naphtylnaphtindon fluor. bräunlichgelb in neutraler, grünlichgelb in saurer Lösung.[10])
m-Naphtyloxynaphtindon fluor. in neutraler Lösung feurig gelbroth, in saurer lebhaft gelblichgrün, in alcalischer orangegelb.[11])
α-Naphtylpiperidin fluor. unverdünnt intensiv blau.[12])
β-Naphtyl-salicylsäure fluor. in conc. Schwefelsäure beim Erhitzen blaugrün.[13])
Naphtylroth (Chlorid) fluor. in Wasser gelb.[14])
Narcein fluor. in Alcohol schwach blau (0.1 gr. in 25 ccm).[15])
Narcotin fluor. in alten Lösungen.[16])
Natrium siehe § 639 ff.
Neumethylenblau 2.*G* = Diaminophenonaphtoxazoniumchlorid.[17])
Neutralroth = Toluylenroth.

---

1) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
2) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2616 (1904).
3) C. Liebermann und Fr. Schneidig, Ber. chem. Ges. **8**. p. 1108—1110 (1875).
4) H. Kauffmann und A. Beisswenger, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2612—2617 (1904).
5) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 22.
6) E. Strohbach, Ber. chem. Ges. **43**. 3. p. 4146—4158 (1901).
7) P. Friedländer und St. Szymanski, Ber. chem. Ges. **25**. p. 2076—2183 (1894).
8) von Arx, Lieb. Ann. **209**. p. 141 (1881).
9) A. Hantzsch, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1347—1348 (1880).
10) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
11) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
12) H. Kauffmann, Buch p. 46.
13) F. Ullmann und M. Zlokasoff, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2111—2119 (1905).
14) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 77.
15) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
16) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
17) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie, **5**. p. 162—169 (1906).

Nigrosin fluor. in Kalilauge, Benzol, Petroleum und Oelen rothbraun. Linhardt giebt ein Maximum bei 581. Siehe p. 1086.

Nilblau = Diaminophenonaphtoxazoniumchlorid[1]) fluor. in Lösung gelb, bei Zusatz von Alcohol rothbraun[2]), in Wasser schwach rubinroth.[3])

Nitrilotriphenylmethan fluor. in Wasser intensiv grün.[4])

2-Nitro-6-acetaminonaphtophenazin fluor. in Alcohol und Nitrobenzol grün.[5])

Nitrobenzol-β-dinaphtyloxyd fluor. in Schwefelsäure grün.[6])

Nitro-α-chlortoluchinolin fluor. in Wasser roth.[7])

Nitrodiäthylanilin fluor. krystallisirt blau.[8])

α- und β-Nitromesitylensäure fluor. in Alcohol stark blauviolett.[9])

2-Nitromethylnaphtophenazoniumchlorid fluor. in Alcohol gelb.[10])

2-Nitro-4"-oxy-9-phenylacridin fluor. in Lösungen schwach grün.[11])

3-Nitrophenonaphtoxazon fluor. in Eisessig und Benzol grünlichgelb. — die 3-Amino-Verbindung fluor. in Mineralsäuren purpurroth, in einem Gemisch von Alcohol und Benzol leuchtend zinnoberroth.[12])

Nitrophenyl-acridin fluor. in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwach grün, in Schwefelsäure sehr schwach grün.[13])

α-(m-Nitro-phenyl)-δδ-dimethylfulgid fluor. in Chloroform schön blau. Siehe Fulgide.

α-(o-Nitro-phenyl)-δδ-dimethylfulgid fluor. in Chloroform schwach blau. Siehe Fulgide.

α-(p-Nitrophenyl)-δδ-dimethylfulgid fluor. in Chloroform schön grün. Siehe Fulgide.

α-(o-Nitrophenyl)-δδ-diphenylfulgid und α-(m-Nitrophenyl) — fluor. in Chloroform schwach grün. Siehe Fulgide.

3-Nitrophtalimid fluor. in verdünnter alcoholischer und essigsaurer Lösung schwach bläulich.[14])

Nitrorosindulinchlorid fluor. in Alcohol gelblich.[15])

m-Nitro-p-toluylidenaceton fluor. in conc. Schwefelsäure grünlich.[16])

---

1) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie, **5**. p. 162—169 (1906).
2) R. Meyer, Festschrift, p. 203 (1897) dort weitere Literatur.
3) H. von Tappeiner u. A. Jodlbauer, Buch p. 18.
4) A. Bernthsen, Ber. chem. Ges. **15**. p. 3011—3016 (18882).
5) F. Kehrmann und H. Jacob, Ber. chem. Ges. **31**. 3. p. 3087—3097 (1898).
6) F. Ullmann, N. A. Racowitza und M. Rozenband, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 1007—1019 (1902).
7) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 3674—3683 (1902).
8) E. Lippmann und F. Fleissner, Ber. chem. Ges. **16**. p. 2768 (1883).
9) E. Bamberger und F. Demuth, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 27—33 (1901).
10) F. Kehrmann und H. Jacob, Ber. chem. Ges. **31**. 3. p. 3087—3097 (1898).
11) F. Ullmann und H. W. Ernst, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 298—310 (1906).
12) F. Kehrmann und E. Gauke, Ber. chem. Ges. **30**. 2. p. 2170—2138 (1897).
13) F. Ullmann und H. W. Ernst, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 298—310 (1906).
14) R. Kahn, Ber. chem. Ges. **35**. 4. p. 3857—3883 (1902).
15) F. Kehrmann und O. Feder, Ber. chem. Ges. **30**. 2. p. 2637—2641 (1897).
16) V. Hanzlik und Al. Bianchi, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 2282—2287 (1899).

Normethyldiacetyl-o-anhydroamidohemipinsäure fluor. in Alcohol blau.[1])

O

Octa-brom- und jod-hexahydroxy-p-dixanthylbenzol-2.3.5.6-tetracarboxylsäure, Kaliumsalz der — fluor. in Wasser braun. Auch andere Salze fluor.[2])

Octa-brom- und jod-hexahydroxy-m-dixanthylbenzol-2.4.5.6-tetracarboxylsäure, Kaliumsalz der — fluor. braun. Auch andere Salze fluor.[3])

Octa-bromtetraresorcinol-mellitein (2.2'.4.4'.5.5'.7.7'-Octabrom-3.3'.6.6'.9.9'-hexahydroxy-m-dixanthylbenzol-2.4.5.6-tetracarboxylsäure) fluor. braun in Kalilauge oder Ammoniak. Das Gleiche gilt von dem isomeren Körper.[4])

Octohydroanthracen fluor. gün.[5])

Octomethyltetraamino-tetraphenyläthylen fluor. in Chloroform grün.[6])

Omicholin fluor. in Aether grün; siehe p. 103.

Oorhodein (Sorby) fluor. roth in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl. Siehe p. 227.

Orangenblüthenöl fluor. in Alcohol blasspurpurn.[7])

Orcein siehe Orseille.

Orcendialdehyd fluor. in heissem Wasser dunkelgrün.[8])

Orcin siehe Orseille, Orcin, liefert mit Bromkönigswasser Farbstoffe, die in Aceton, Alcohol, Aether und Alcalien mit rother, feuerrother und brauner fluor. löslich sind.[9])

Orseille (vergl. Bd. III p. 542) ist zuerst von Brewster und Stokes[10]) auf Fluorescenz untersucht worden. Hagenbach[11]) findet Verschiedenheiten zwischen alcoholischer und ätherischer Lösung einerseits und ammoniakalischer andererseits. Die ätherische oder alcoholische Lösung fluor. schön orangegelb. Das Fluorescenzspectrum beginnt bei 678, hat bei 614 ein erstes Maximum, bei 567 ein Minimum, bei 523 ein zweites Maximum, Ende bei 500. Die Erregung beginnt bei 636, ist stark von 589 bis 577, mit Max. bei 586; bei 503 tritt ein zweites Max. auf, von da ab verläuft die Fluor. abnehmend nach Ultraviolett hin. Der Farb-

---

1) K. Elbel, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2306—2312 (1886).
2) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. p. 1787—1811 (1906).
3) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. p. 1787—1811 (1906).
4) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. p. 1797—1811 (1906).
5) Godchot, C. R. **139**. p. 604 (1904).
6) R. Willstätter und M. Goldmann, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 3765—3776 (1906).
7) J. W. Mallet, Amer. J. (2) **25**. p. 300 (1858).
8) F. Tiemann und E. Helkenberg, Ber. chem. Ges. **12**. p. 1598 (1879).
9) H. Brunner und Ph. Chruit, Ber. chem. Ges. **21**. p. 2479—2486 (1888).
10) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 493.
11) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 381—383 (1872).

stoff enthält meist noch Reste Chlorophyll. Man sieht dann auch das characteristische rothe Fluorescenzband. Die ammoniakalische Lösung fluor. schwächer und weisslicher. Das Fluorescenzspectrum ist dasselbe. Es tritt jedoch ein neuer fluorescenzfähiger Absorptionsstreifen auf bei 542. Weitere Angaben über die Grenzen der Fluorescenz und der Absorptionsstreifen findet man bei Pierre, bei Lubarsch[1]) und anderen. Lommel[2]) rechnet Orseille in die dritte Classe und giebt Fluorescenzbanden bei 676—573 (erste Classe) und 573—499 mit Maximum bei 580, für das erregende Maximum 610.

Orcinfarbstoffe fluor. in Alcohol und Wasser braunroth bis zinnoberroth.[3])

β-Orcin des Hydrochinonphtaleins fluor. in Holzgeist intensiv bläulich. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Fluorescenz.[4])

γ-Orcinphtalein fluor. in Alcalien grün, schwächer wie Fluorescein, α- und β- — fluor. nicht.[5])

Ostruthin fluor. in Alcohol, Alcalien und Ammoniak blau.[6])

Oxalsäure siehe p. 1028.

3-Oxy-β-aethylchromon fluor. in conc. Schwefelsäure grünlichblau.[7])

Oxyamidin, Pikryläther des — fluor. in Chloroform stark, in Alcohol schwach.[8])

Oxanthranol fluor. in Alcohol dunkelgrüngelb.[9])

3-Oxy-β-benzylchromon fluor. in Schwefelsäure violettblau, in Natronlauge bläulich.[10])

4-Oxy-β-chinacridin fluor. schwach in Schwefelsäure.[11])

3-Oxy-chinaldin fluor. in Aceton schön blau, auch in anderen Lösungsmitteln.[12])

δ-Oxychinazolin fluor. in Lösungen blau.[13])

β-Oxychinolin fluor. in warmer Sodalösung, organischen Lösungsmitteln und verdünnten Säuren grün, besonders stark in Alcohol.[14])

β-Oxychinolinsulfosäure fluor. in heissem Wasser blau.[15])

---

1) O. Lubarsch, Wiedem. Ann. **6**. p. 264 (1879).
2) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878).
3) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **7**. p. 247—250, p. 806, p. 1098—1102 (1874). — P. Weselsky, ib. p. 439—444 (1874). — Ch. Krämer, ib. **17**. p. 1879—1884 (1884). — Noack, p. 63.
4) R. Meyer und O. Sprengler, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 2949—2967 (1903).
5) R. Meyer, Festschrift, p. 186.
6) E. von Gorup-Besanez, Ber. chem. Ges. **7**. p. 564—568 (1874).
7) St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1693—1698 (1901).
8) H. Ley, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2620—2631 (1801).
9) K. E. Schulze, Ber. chem. Ges. **18**. p. 3034—3036 (1885).
10) O. Hannack und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **35**. 7. p. 866—868 (1902).
11) St. von Niementowski, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 385—392 (1906).
12) W. Königs und F. Stockhausen, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2554—2562 (1902).
13) E. Knape, J. f. pract. Chem. (2) **43**. p. 209—231 (1891).
14) C. Riemenschmied, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1081 (1883).
15) C. Riemenschmied, Ber. chem. Ges. **16**. p. 721—726 (1883).

Bz-Oxy-chinolon-γ-essigsäure fluor. in verdünnter Bicarbonatlösung intensiv blau, ebenso der Ester der —.[1])

3-Oxychromonoldiäthyläther fluor. in conc. Schwefelsäure blau.[2])

β-Oxycinchoninsäuremethyläther fluor. in verdünnten Säuren und Alcalien intensiv blau.[3])

4-Oxy-cumarol = (Umbelliferon), das *Na*-Salz fluor. blau in Alcohol und Alcalien.[4])

p-Oxycumarin = Umbelliferon fluor. in Alcalien und Schwefelsäure intensiv blau.[5])

3-Oxy-α,β-dimethylchromon fluor. in Schwefelsäure violettblau, in Natronlauge bläulich.[6])

β-Oxydinaphtylen fluor. in festem Zustande schwach blau.[7])

2-Oxyflavon fluor. in concentrirter Schwefelsäure sehr schwach grünlich.[8])

3-Oxyflavon fluor. in conc. Schwefelsäure bläulich.[9])

4'-Oxyflavon fluor. in conc. Schwefelsäure schwach grünlichblau.[10])

4'-Oxy-flavonol fluor. in conc. Schwefelsäure nach einigem Stehen schön hellblau.[11])

Oxyfluorescein fluor. in Wasser grüngelb, in Alcalien schwach gelb.[12])

3-Oxyfluoron fluor. in alcalischer Lösung grün.[13])

Oxyfluorone, das Formaldehydoxyfluoron fluor. in verdünnter alcalischer Lösung intensiv grün, das Formaldehydoxytolufluoron gelbgrün, das Acetaldehydoxyfluoron hellgrün.[14])

Oxydiimidodiamidoisatin fluor. als Nitrat und Sulfat in Wasser intensiv blauroth.[15])

B.2-Oxyisochinolin fluor. in conc. Schwefelsäure blauviolett.[16])

β-Oxyisophtalsäure fluor. in wässrigen und alcalischen Lösungen sowie in Schwefelsäure blauviolett.[17])

---

1) E. Besthorn und E. Garben, Ber. chem. Ges. **33**. 3. p. 3448—3453 (1900).

2) Weidel, Monatshefte f. Chem. **2**. p. 589 (1878) **4**. p. 695 (1880), Noack, Buch, p. 132.

3) H. Kunze-Krause, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 1189—1193 (1898).

4) Const. Zwenger, Lieb. Ann. **90**. p. 63 (1854).

5) St. von Kostanecki und L. Lloyd, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2942—2950 (1901).

6) Noack, p. 133.

7) St. von Kostanecki, R. Levi und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 326—332 (1899).

8) St. von Kostanecki, R. Levi und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p 326—332 (1899).

9) T. Emilewicz und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 696—705 (1898).

10) S. Grossmann und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 2515—2517 (1900).

11) A. Edelstein und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1507—1509 (1905).

12) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **10**. p. 1081 (1877).

13) R. Möhlau und P. Koch, Ber. chem. Ges. **27**. p. 2887—2897 (1894).

14) R. Möhlau und P. Koch, Ber. chem. Ges. **27**. p. 2887 - 2897 (1894).

15) von Sommaruga, Lieb. Ann. **194**. p. 85. (1878).

16) P. Fritsch, Lieb. Ann. **286**. p. 1—27 (1895).

17) T. Tiemann und L. B. Reimer, Ber. chem. Ges. **10**. p. 1582 (1877).

Oxyhydroanthranol fluor. in Alcohol, Aether und Eisessig stark grüngelb.[1])
Oxyhydrochinonphtalein = Dioxyfluorescein.
Oxylepidin fluor. ebenso wie seine Salze in festem Zustande blau.[2])
7(?)-Oxylepidon fluor. in sehr verdünnten Alcalien blau.[3])
4-Oxy-5-methoxy-cumarol (Chrysatropasäure, β-Methyl-Aesculetin), das *Na*-Salz des — fluor. blau in Alcohol und Alcalien.[4])
3-Oxy-β-methylchromon = Dehydroacetylresacetophenon fluor. in Schwefelsäure und Alcohol blauviolett.[5])
4-Oxy-β-methylcumarilsäure fluor. in alcal. Lösung himmelblau.[6])
m-Oxymethylcumarilsäureäther fluor. in Alcohol, Aether und Alcalien hellblau.[7])
4-Oxy-methylcumaron fluor. in Alcalien himmelblau.[8])
4-Oxy-β-methylcumaron fluor. in Alcalien himmelblau.[9])
7-Oxy-1.2-naphtacridin fluor. in Schwefelsäure sehr schwach, das Chlorhydrat des — fluor. in Schwefelsäure grün.[10])
3'-Oxy-1.2-naphtacridin fluor. in Schwefelsäure und Alçohol grün, das Chlorhydrat in Wasser, Alcohol, Eisessig grün.[11])
β-Oxy-naphtolsäure-β-naphtalid fluor. in alcoholischer Kalilauge grün.[12])
s„-2-Oxy-naphtazin fluor. in Alcohol, Aether, Chloroform schwach grün.[13])
β-Oxynaphtoësäure, Parakresylester der — fluor. in heisser Schwefelsäure.[14])
4'-Oxy-α-naphtoflavon fluor. in concentrirter Schwefelsäure intensiv hellgrün.[15])
2-Oxy-naphtoxanthon fluor. in Schwefelsäure blaugrün.[16])
β-Oxynaphtoylbenzoesäure fluor. in warmer concentrirter Schwefelsäure schwach grün.[17])
β-Oxy-o-naphtoylbenzoesäure fluor. in Schwefelsäure blau.[18])
Oxynarcotin, 0.1 gr. in 40 ccm Alcohol fluor. bläulich.[19])

1) B. Liebermann und F. Giesel, Ber. chem. Ges. **10**. p. 606—614 (1877).
2) Wischnegradsky und Butlerow, Ber. chem. Ges. **12**. p. 2093 - 2294 (1879).
3) H. von Pechmann und O. Schwarz, Ber. chem. Ges. **32**. 3. 3699—3704 (1899).
4) H. Kunze-Krause, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 1189—1195 (1898).
5) St. von Kostanecki und A. Rószycki, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 102—109 (1901).
6) H. von Pechmann und E. Hanke, Ber. chem. Ges. **34**. p. 354—362 (1901).
7) A. Hantzch, Ber. chem. Ges. **19**. 2927—2934 (1886).
8) H. von Pechmann und E. Hanke, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 354—362 (1901).
9) H. von Pechmann und E. Hanke, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 354—362 (1901).
10) C. Baezner, Ber. chem. Ges. **37**. 3. p. 3077—3083 (1904).
11) E. Strohbach, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4146—4158 (1903).
12) F. Ullmann und J. S. Ankersmit, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1811—1822 (1905)
13) E. Stohbach, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4146—4158 (1903).
14) F. Keller und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 1034—1037 (1899).
15) F. Ullmann und H. Kipper, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2120—2126 (1905).
16) H. Walder, Ber. chem. Ges. **16**. p. 299—307 (1883).
17) H. Bünzly und H. Decker. Ber. chem. Ges. **38**. p. 3268—3273 (1905).
18) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
19) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 1807—1815 (1903).

Oxyphenonaphtoxazon fluor. in alcalischen Lösungen stark roth, besonders mit Alcohol.[1]

α-Oxy-α-phenonaphtoxanthon und β-Oxy-β-phenonaphtoxanthon fluor. in Schwefelsäure grünlich.[2]

3-Oxy-β-propylchromon fluor. in Schwefelsäure bläulich.[3]

Oxyrosindon (Naphtosafranol) fluor. in alcalischen Lösungen prächtig feuerroth.[4]

Oxyrosindon (symm) fluor. in Alcalien grüngelb, in neutraler Lösung gelb, in saurer grün.[5]

1.2.4.7-Oxyrosindon fluor. in neutraler Lösung grüngelb, in saurer schwächer, ebenso 1.2.4.6-Oxyrosindon.[6]

Oxytetrolsäureäther fluor. in Alcohol und Aether intensiv blau.[7]

Oxyxanthone, das α-Dinaphtoxanthon fluor. in Schwefelsäure grünlich, das β-Dinaphtoxanthon fluor. in Schwefelsäure grün, das γ-Dinaphtoxanthon fluor. nicht.[8]

2-Oxyxanthon fluor. in Schwefelsäure schwach grün.[9]

3-Oxyxanthon fluor. in Schwefelsäure schwach blau,[10] in Natronlauge schwach blaugrün.[11]

1- und 3-β-Oxyxanthon fluor. in Schwefelsäure bläulich, sein *Na*-Salz in Wasser bläulich.[12]

3,6-Oxyxanthon fluor. in Natronlauge bläulich.[13]

Ozon (Sauerstoff mit 17 % Ozon) fluor. stahlblau.[14]

P

Päoniofluorescein = Farbstoff aus Paeonia peregrina fluor. in Alcohol und Aether intensiv blau.[15]

Palixander siehe Polysander.

Palmellin = rother Farbstoff aus der Alge Palmella cruenta fluor. in kaltem Wasser stark gelb.[16]

---

1) St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **25**. p. 1640—1647 (1893).
2) St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1693—1698 (1901).
3) O. Fischer und K. Arntz, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
4) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
5) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
6) C. Duisberg, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1278—1388 (1882).
7) St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **25**. p. 1640—1647 (1893).
8) R. Meyer, Festschrift p. 191.
9) R. Meyer, Festschrift p. 191. — St. von Kostanecki und R. Rutishauser, Ber. chem. Ges. **25**. p. 1648—1653 (1893).
10) F. Ullmann und W. Denzler, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 4332—4339 (1906).
11) St. von Kostanecki und R. Rutishauser, Ber. chem. Ges. **25**. p. 1648—1653 (1893).
12) R. Meyer und A. Conzetti, Ber. chem. Ges. **30**. p. 969-973 (1897).
13) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 213-256 (1893).
14) Dragendorff und Stahre, Ber. chem. Ges. **12**. p. 2015 (1879) (Ber.) — Noack p. 133.
15) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, p. 463. — Phipson, C. R. **89**. p. 316 (1879).
16) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1908).

Palmitinsäure siehe p. 1028.

Palmitylhydrochinondimethyläther fluor. in Aethyl- und *i*-Butylalcohol violett, in Methyl- und Benzylalcohol etwas schwächer blau, nicht in den nicht alcoholischen Lösungsmitteln. [1]

Papaverin fluor. in Alcohol grünblau (0.1 gr. in 40 ccm). [2]

Paradiamidoterephtalsäureäther fluor. in heissem Alcohol goldgelb. [3]

Parakoten fluor. in concentrirter Schwefelsäure blau. [4]

Paranilin liefert ebenso wie seine Aethylderivate wasserlösliche Salze, die grün fluoresciren.

Paviin fluor. in Wasser blaugrün, [5] Paviin = Fraxin. [6]

Peganum harmala liefert einen alcoholischen Extract, welcher nach Hagenbach ebenso fluorescirt wie Phtalsäureamid. Siehe Harmalin. [7]

Peltigera canina enthält einen braungelb fluor. Farbstoff. Siehe p. 89.

Pentanthren fluor. fest und gelöst. [8]

Petroleum. Die Fluorescenz des Petroleums ist in älterer Zeit häufig untersucht und beschrieben worden, ohne dass man Messungen angestellt hatte. Die Fluorescenzfarbe ist blau. Hagenbach giebt für das Fluorescenzspectrum sechs undeutliche Maxima, welche denjenigen des Anthracens entsprechen. Beginn des Spectrums 663, I. Min. 579, II. Max. 550, II. Min. 530, III. Max. 514, III. Min. 491, IV. Max. 471, IV. Min. 460, V. Max. 440, V. Min. 428, VI. Max. 417, Ende bei 408. Die Erregung beginnt schwach bei 450, stark bei 420 und reicht mit einem Maximum bei 407—397 ins Ultraviolett. Die Intensität der Maxima fällt nach dem Violett hin ab. Vergl. auch p. 1016 (Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln). [9]

Petrollucen = Petrollucin (Substanz aus „Thallen“) fluor. fest und gelöst blau. [10]

Peziza aeruginosa, enthält einen roth fluor. Farbstoff. Siehe p. 79.

Phenanthrazin fluor. in heissem Cumol blauviolett. [11]

Phenanthren fluor. fest, gelöst und gasförmig. Seine Fluor. ist sehr oft untersucht worden. Für die Fluor. des Dampfes siehe § 635, p. 903. Phenanthren fluor. fest bläulich, in heissem Alcohol, ferner in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether und Eisessig schwach blau. 0.02 gr. in

---

1) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **33**. p. 243—256 (1893).
2) A. Bernthsen und A. Osann, Ber. chem. Ges. **19**. p. 425—431 (1886).
3) J. Jobst und O. Hesse, Lieb. Ann. **199**. p. 17—96 (1879).
4) G. G. Stokes, Journ. chem. Soc. **11**. p. 17—21 (1858).
5) F. Rochleder, Wien. Ber. **40**. 2. p. 37—41 (1860).
6) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 241—242. (1872).
7) C. Liebermann und Th. Lanser, Ber. chem. Ges. **33**. p. 573 (1901) ib. **34**. p. 1543 (1902).
8) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 386—388 (1862).
9) H. Morton, Phil. Mag. (4) **41**. p. 89 (1873). — Pogg. Ann. **143**. p. 292 (1873), ib. **155**. p. 551—579 (1875).
10) E. Bamberger und J. Grob, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 533—539 (1901).
11) Fittig, Chem. Centralblatt p. 710 (1872).

50 ccm. Alcohol gelöst und mit *Hg*-Quarzlampe angeregt geben 17 Fluorescenzbanden zwischen 4530 und 2980.[1]) Vergl. auch p. 1016 (Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln) und p. 1028.

Phenanthrenbrenzalchin fluor. in concentrirter Schwefelsäure braun.[2])

Phenanthrenchinolin fluor. in Alcohol, Aether und Ligroin, sein Chlorhydrat in Wasser stark grün.[3])

Phenanthren-8.9-dicarbonsäureanhydrid fluor. in Alcalien stark grün.[4])

Phenanthrensulfeinresorcin fluor. in alcalischen Lösungen stark sattgrün.[5])

Phenanthridin, das *p*-Methylderivat fluor. in Alcohol und Wasser schwach blau.[6])

α-Phenanthrol fluor. in festem Zustande blau.[7])

Phenanthrorosindulin fluor. in Alcohol schwach dunkelroth.[8])

Phenazin siehe p. 1060.

Phenazinchlorid fluor. in Wasser schwach grünblau.[9])

Phenazoxin siehe p. 1003.

Phenochinoxanthon fluor. in concentrirter Schwefelsäure schwach grün.[10])

Phenofluorindin (Homofluorindin) fluor. in verd. Salzsäure stark roth.[11])

Phenolphtalein, 0.02 gr. in 50 ccm Alcohol, angeregt mit *Hg*-Quarzlampe, liefern ein Band zwischen 2900—4100 mit Maximum bei 3000. Siehe auch p. 1028.[12])

Phenolphtaleinanhydrid fluor. in conc. Schwefelsäure grün.[13])

Phenolphtalidin fluor. in Aether gelblichgrün.[14])

Phenolphtalidinchlorid fluor. in Aether gelblichgrün.[15])

Phenolphtalol fluor. in Aether bläulich.[16])

Phenonaphtacridin fluor. in Chloroform violett.[17])

Phenonaphtacridon fluor. in Lösungen intensiv grün, nicht in Phenol.[18])

---

1) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
2) Noack, p. 63. — Japp und Willcock, Journ. chem. Soc. **37**. p. 661 (1880).
3) E. von Gerichten und H. Schrötter, Lieb. Ann. **210**. p. 399—400 (1881).
4) R. Pschorr, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 3106—3124 (1906).
5) E. Fischer, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1334—1340 (1880).
6) A. Pictet und Erlich, Lieb. Ann. **266**. p. 153—169 (1891).
7) G. Rehn, Ber. chem. Ges. **10**. p. 1252—1254 (1877).
8) F. Kehrmann und J. Eichler, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 1210—1217 (1901).
9) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 14.
10) St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **25**. p. 1640—1647 (1893).
11) R. Nietzki und J. Slaboszewicz, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 3727—3723 (1901).
12) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
13) A. Baeyer, Lieb. Ann. **212**. p. 340—353 (1882).
14) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1230 - 1239 (1876).
15) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1230—1239 (1876).
16) A. Baeyer, Lieb. Ann. **202**. p. 36—140 (1880).
17) M. Schöpff, Ber. chem. Ges. **26**. p. 2589—2598 (1893).
18) M. Schöpff, Ber. chem. Ges. **26**. p. 2589—2598 (1893).

α-Phenonaphtoxanthon = α-Naphtylenphenylenketonoxyd fluor. in conc. Schwefelsäure sehr stark grün, die β-Verbindung grünlich.[1])

β-Phenonaphtoxanthon fluor. in conc. Schwefelsäure schwach blaugrün.[2])

Phenonaphtoxazon. Das 3-Nitroderivat fluor. in Eisessig und Benzol grünlichgelb, das 3-Aminoderivat in heissen verdünnten Mineralsäuren purpurroth, in Alcohol und Benzol zinnoberroth.[3])

Phenosafranin fluor.. in Alcohol stark roth.[4]) Vergl. auch p. 1016 (Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln).

Phenosafraninchlorid fluor. in Wasser grünlichgoldgelb.[5]) Das Acetylmonomethylderivat schwach in wässriger Lösung.[6])

Phenylacridin fluor. in verdünnten Säuren grün, Methylacridin blaugrün, Acridin blaugrün.[7])

Phenylacridindisulfosäure fluor. in Wasser intensiv grün. Das *Na*-Salz fluor. blau,[8]) Salze der — fluor. in Wasser grün.[9])

Phenyl-äthoxy-pyrimidin fluor. unverdünnt blau.[10])

Phenylamidoacridin fluor. in sauren Lösungen grünlich, in Benzol und Aether intensiv grün.[11])

α-Phenyl-m-amidobenzoxazol fluor. in Aether schön grün.[12])

α-Phenyl-m-amidobenzthiazol fluor. in kochendem Alcohol, Aether und Chloroform gelbgrün.[13])

α-Phenyl-m-aminobenzimidazol siehe Kauffmann p. 73.

2-Phenyl-4-anhydrobenzol-6.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] fluor. in Schwefelsäure schwach grün; ebenso das salzsaure —.[14])

Phenylanthracen fluor. in Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol blau.[15])

9-Phenylanthracen und 9.10-Diphenylanthracen fluor.[16])

Phenylanthracendihydrür fluor. in organischen Lösungsmitteln blau.[17])

Phenylanthranol fluor. in Aether grün.[18])

---

1) St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **25**. p. 1640—1647 (1893).
2) F. Ullmann und M. Zlokasoff, Ber. chem. Ges. **38** 2. p. 2111—2119 (1905).
3) F. Kehrmann und E. Gauhe, Ber. chem. Ges. **30**. p. 2130—2138 (1897).
4) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
5) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 15.
6) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **30**. p. 391—402 (1897).
7) A. Bernthsen und F. Bender, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1802—1819 (1883).
8) A. Bernthsen und F. Bender, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1802—1819 (1883).
9) A. Bernthsen und Muhlert, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1541—1551 (1887).
10) S. Ruhemann und A. S. Hemmy, Ber. chem. Ges. **30**. p. 2022—2031 (1897).
11) W. Hess und A. Bernthsen, Ber. chem. Ges. **18**. p. 689—699 (1885).
12) O. Kym, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1427—1432 (1899).
13) O. Kym, Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 3532—3538 (1899).
14) C. Bülow und K. Grabowski, Ber. chem. Ges. **35**. 2. p. 1799—1810 (1902).
15) A. Baeyer, Lieb. Ann. **202**. p. 36—140 (1880).
16) Kauffmann, Buch, p. 9.
17) A. Baeyer, Lieb. Ann. **202**. p. 36—140 (1880).
18) A. Baeyer, Lieb. Ann. **202**. p. 36—140 (1880).

m-Phenyl-p-benzoyloxy-benzoxazol fluor. in alcoholischer Kalilösung grün.[1])

9-Phenyl-2.7-bimethyl-acridin fluor. in Alcohol stark blau, in Eisessig stark grün.[2])

Phenylcarbamin fluor. unverdünnt.[3])

Py-3-Phenylchinaldin fluor. in verdünnten Säuren stark grün.[4])

γ-Phenylchinaldin-Chlorid fluor. in Wasser schön blau.[5])

Py-3-Phenylchinolin liefert Sulfate und Chloride, die gelöst violett fluor.[6])

1-Phenylcumaron in Schwefelsäure erhitzt giebt unter Verschwinden der Farbe blaue Fluorescenz.[7])

1-Phenyl-2.5-dimethoxystyrol fluor. sehr schwach in Benzol und Aceton.[8])

Phenyl-2.7-dimethylacridin = Dimethylphenylacridin.

α-Phenyl-$\delta\delta$-dimethylfulgid fluor. in Chloroform schwachblau. Siehe Fulgide.

9-Phenyl-1.2.1'.2'-dinaphtacridin fluor. in Alcohol blau.[9])

Phenyldinaphtazonium, das Chlorid des — fluor. in Alcohol intensiv gelbgrün.[10])

9-Phenyl-1.2.2'.1'-dinaphtylacridin fluor. in Alcohol blau, in Essigsäure und Schwefelsäure grün, das Bromhydrat in Eisessig grün.[11])

Phenyl-dioxy-hydrazdioxdiazin fluor. wenn krystallisirt.[12])

β,β-Phenylennaphtylenoxyd = Brasan.

Phenylessigsäure siehe p. 1029.

Phenylglycincarbonsulfosäuren, Alcalisalze der — fluor. in Wasser blauviolett.[13])

Phenylhydrazon fluor. in Alcohol bläulich.[14])

Phenylisorosindulin, Jodmethylat des — fluor. in Alcohol braun, in Benzol feurig roth.[15])

B-o-Methyl-methoxyphenylnaphtazonium fluor. in verdünntem Alcohol grün; das Jodid fluorescirt in Alcohol bräunlichgelb.[16])

---

1) F. Henrich und B. Wagner, Ber. chem. Ges. **35**. 4. p. 4195—4206 (1902).
2) F. Ullmann, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 1017—1027 (1903).
3) A. W. Hoffmann, Lieb. Ann. **144**. p. 114—120 (1867).
4) R. Geigy und W. Königs, Ber. chem. Ges. **18**. p. 2400—2407 (1885).
5) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 23.
6) W. Königs und J. N. Nef, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2427—2432 (1886).
7) R. Störmer und O. Kippe, Ber. chem. Ges. **26**. 4. p. 3992—4013 (1903).
8) H. Kauffmann, Lieb. Ann. **344**. p. 30—77 (1906).
9) F. Ullmann und A. Fetvadjin, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 1027—1031 (1903).
10) F. Kehrmann und W. F. Sutherst, Ber. chem. Ges. **32**. 1. 939—947 (1899).
11) F. Ullmann und A. Fedvadjin, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 1027—1031 (1903).
12) M. J. Jovitchitsch, Ber. chem. Ges. **39**. 3. p. 3821—3830 (1906).
13) O. Vorländer und Ph. Schubert, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1854—1863 (1901).
14) A. Klages und F. Tetzner. Ber. chem. Ges. **35**. 4. p. 3965—3972 (1902).
15) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 299—308 (1898).
16) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 940—949 (1901).

2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyran fluor. in Schwefelsäure gelbgrün.[1])

α- und β-Phenylnaphtalin fluor. krystallisirt bläulich.[2])

Phenylnaphtylamin fluor. in organischen Lösungsmitteln blau.[3])

α-Phenylnaphtylamin fluor. in Alcohol, Aether Chloroform, Benzol, Eisessig blau.[4])

β-Phenylnaphtylamin fluor. in versch. Lösungsmitteln. Siehe § 703.

Phenylnaphtylcarbazol fluor. in Benzol und Alcohol sowie in Anilin intensiv blau, ebenso das Acetylderivat.[5])

N-Phenyl-o-nitrophenyl-naphtimidazol fluor. in Alcohol schwach grün.[6])

Phenyl-nitrostilbophenazoniumhydroxyd fluor. in Aether und Benzol grün resp. goldgelb.[7])

9-Phenyl-3'-nitro-2.3.7-trioxy-fluoron fluor. in Alcohol grün.[8])

m-Phenyl-B.3-oxy-acridin fluor. in Alcohol und Aether schwach, in Alcalien sehr schwach.[9])

2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat fluor. in concentrirter Schwefelsäure grün.[10])

2-Phenyl-7-oxy-[1.4-benzopyron] fluor. in Schwefelsäure stark blau.[11])

μ-Phenyl-p-oxytoluoxazol fluor. in Alcohol, Alcalien und conc. Schwefelsäure bläulich.[12])

Phenylpentaoxyfluoron, Sulfat des — fluor. in alcal. Lösung. schwach roth.[13])

α-Phenyl-δ-phenyl-fulgid fluor. in Chloroform sehr schwach grün. Siehe Fulgide.

Phenylpropionsäure siehe p. 1028.

Phenylpyrrol fluor. in Alcohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig schwach violett.[14])

Phenylstilbophenazonium fluor. in Benzol grün.[15])

Phenylrosindulintrisulfosaures-*Na* (Azocarmin) fluor. in Wasser schwach grünlichgelb.[16])

---

1) C. Bülow und H. Wagner, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1782—1806 (1901).
2) W. Smith, Ber. chem. Ges. **12**. p. 1396 (1879). — H. Kauffmann, Buch, p. 9.
3) Girard und Vogt, C. R. **73**. p. 627.
4) J. Streiff, Lieb. Ann. **209**. p. 151—160 (1881).
5) C. Gräbe und W. Knecht, Ber. chem. Ges. **12**. p. 341—343 (1879).
6) H. Kauffmann, Buch, p. 65
7) F. Kehrmann und C. Natcheff, Ber. chem. Ges. **31**. p. 2425—2428 (1898). — F. Kehrmann und E. Gauhe, Ber. chem. Ges. **30**. p. 2130—2138 (1897).
8) E. Heintschel, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 2878—2883 (1905).
9) W. Hess und A. Bernthsen, Ber. chem. Ges. **18**. p. 689—699 (1885).
10) C. Bülow und W. von Sicherer, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 3889—3896 (1901).
11) C. Bülow und H. Wagner, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 1941—1953 (1903).
12) H. Kauffmann, Buch, p. 73.
13) C. Liebermann und S. Lindenbaum, Ber. chem. Ges. **37**. 2. p. 2728—2737 (1904).
14) A. Pictet und P. Crépieux, Ber. chem. Ges. **28**. p. 1904 (1895).
15) F. Kehrmann und C. Natcheff, Ber. chem. Ges. **31**. 2. p. 2425—2428 (1898).
16) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 16.

9-Phenyl-2.4.5.7-tetramethylacridin fluor. in Eisessig grün.[1])
Phenylthiocarbamid siehe p. 1028.
Phenylthiomethan siehe p. 1028.
Phenylthioninchlorid fluor. roth.[2])
Phenyl-thioxanthonium, Salze des —, fluor. in Schwefelsäure leuchtend gelb.[3])
Phenyl-trioxy-fluoron, schwefelsaures fluor. sehr stark gelbgrün.[4])
1.2-Phenyl-3-p-tolyloxyamidin fluor. in Lösungen schwach.[5])
Phenylumbelliferon fluor. in Schwefelsäure blau.[6])
β-Phenylumbelliferon fluor. in Alcalien schwach gelbgrün.[7])
Phenylvinylketon — Phenylhydrazon fluor. in Alcohol grünblau, in Aether, Ligroin, Benzol stark tiefblau.[8])
9-Phenylxanthen fluor. in Schwefelsäure grün.[9])
9-Phenyl-xanthydrol fluor. in Schwefelsäure leuchtend grün. Wasserzusatz zerstört die Fluorescenz.[10])
Philippium (unrein). Das Chlorür fluor. gelöst im Lichte eines Cd-Funkens hellgrün.[11])
Phloroglucinphtalein-methyläther fluor. in alcalischer Lösung sehr stark gelbgrün.[12])
Phloxin = Tetrachlortetrabromfluorescein.
Phosgenit siehe p. 1050.
Phosphorpentoxyd siehe p. 1028.
Photen = Anthracen[13]) fluor. fest violett.[14])
Phtalsäure siehe § 429. 0.02 gr. in ccm Alcohol, angeregt mit Hg-Quarzlampe liefern ein Band zwischen 3460—2970 mit Maximum bei 3100. Siehe auch p. 1028.[15])
Phtalsäureamid ist zuerst von Stokes untersucht worden. Die Lösung in Alcohol fluor. grün, diejenige in Aether blau. Nach Hagenbach besteht das Spectrum der Fluorescenz der alcoholischen Lösung aus einem Streifen, der bei 660 schwach, bei 648 stark beginnt, intensiv ist von

1) F. Ullmann, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 1017—1027 (1903).
2) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie. **5**. p. 142—169 (1906).
3) H. Bünzly und H. Decker, Ber. chem. Ges. **37**. 3. p. 2931—2938 (1904).
4) C. Liebermann und S. Lindemann, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 1171—1180 (1904).
5) H. Ley und E. Holzwang, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 18—24 (1903).
6) H. von Pechmann und C. Duisberg Ber. chem. Ges. **36**. p. 2119 (1883).
7) H. von Pechmann und E. Hanke, Ber. chem. Ges. **34**. p. 354-362 (1901).
8) H. Schäfer und B. Tollens, Ber. chem. Ges. **39**. 2. p. 2181—2189 (1906).
9) R. Meyer, Ber. chem. Ges. **38**. 1. p. 450-453 (1905).
10) F. Ullmann und G. Engi, Ber. chem. Ges. **37**. 2. 2096—2099 (1904).
11) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 261—294 (1880).
12) C. Liebermann und Th. Zerner, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 1070—1076 (1903).
13) E. Hagenbach, Pogg. Ann. Jubelb. p. 303-314 (1874).
14) J. Fritzsche, Bull. St. Pétersb. **13**. p. 531-548 (1868).
15) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).

630—460 mit undeutlichem Maximum bei 527, bei 446 stark abnimmt und schwach bis 436 reicht Die Erregung beginnt schwach bei 472, wird stark bei 448, nimmt zu bis 397 und reicht bis 388. Bei der Lösung in Aether ist das Fluorescenzband nach Violett verschoben. Es beginnt schwach bei 656, stark bei 646, ist von 617—468 gleich hell mit undeutlichem Max. bei 446, reicht schwach bis 433. Auch der erregende Bezirk ist verschoben, er beginnt erst bei 446, wird stärker bei 439 mit Maximum bei 397 und reicht ebensoweit ins Ultraviolett wie bei dem alcoholischen Auszug. Auch die feste Substanz fluorescirt.[1])

Phycocyan (Sorby), blaues — fluor. stark roth, purpurnes — fluor. rosa, rosa — fluor. orangefarbig. Siehe p. 90, p. 94.

Phycoerythrin (Askenasy) fluor. roth. Siehe p. 89.

α-Phycoerythrin fluor. in Wasser stark orangegelb zwischen 590 und 560. Siehe p. 94.

Phycoxanthin fluor. in Alcohol ziegelroth. Siehe p. 95.

Phyllocyanin (Schunck) siehe § 27 p. 41, p. 53.

Phylloporphyrin siehe p. 54.

Phyllorubin (Wollheim) siehe § 22 p. 37.

Phylloxanthin (Schunck) siehe § 28 p. 41.

Picen fluor. in festem Zustande blau.[2])

Picin fluor. nach Hirn nur wenn unrein rothgrün in Xylol.[3])

Picraninsäure siehe § 429.

Picrinsäure siehe § 429.

Piperein, fluor. in Alcohol schwachblau (0,1 gr in 20 ccm).[4])

Piperiden siehe p. 1028.

Piperin siehe p. 1028.

α-Piperonyl-$\delta\delta$-diphenylfulgid fluor. als Allo- und Iso-Form in Chloroform schwach grün resp. stark grünblau. Siehe Fulgide.

Piperonyl-Picolin fluor. krystallisirt schwachblau.[5])

Platincyanüre, vergl. Kap. V p. 834. Die Fluorescenz der Platindoppelsalze ist früh von Brewster bemerkt und zuerst von Stokes und Becquerel genauer untersucht worden. An den Pt.-Salzen haben Stokes und Grailich die Entdeckung der polarisirten Fluor. gemacht; vergl. p. 1046 ff. Ueber den Zusammenhang mit dem Flächenschiller siehe p. 1050. Hagenbach[6]) kann keinen derartigen Zusammenhang finden. Die Frage, ob Platincyanide gelöst fluor., ist in älterer Zeit Gegenstand der Discussion gewesen, aber wohl zu verneinen. Im Phosphoroscop leuchten einige Platin-

---

1) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 237—239 (1872).

2) O. Burg, Ber. chem. Ges. **13**. p. 1834—1837 (1880). — E. Bamberger und F. Chattaway, Lieb. Ann. **284**. p. 52—80 (1894).

3) T. Hirn, Ber. chem. Ges.. **32**. 3. p. 3341—3443 (1899).

4) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).

5) J. Thiemich, Ber. chem. Ges. **30**. 2. p. 1578—1582 (1897).

6) E. Hagenbach, Pogg. Ann. Jubelb. p. 303—314 (1874).

salze nach, meist aber mit etwas anderer Farbe als bei directer Beobachtung; andere leuchten nicht. Ich führe die Doppelsalze in alphabetischer Folge an. Siehe auch p. 863—865.

Ammoniumkaliumplatincyanür fluor. als Krystall intensiv roth bei Anregung mit Roth und Grün. Blau wirkt nicht erregend.[1])

Ammoniumplatincyanür fluor. nicht in Lösung, als Krystall stark grün,[2]) nach Hagenbach feucht röthlich, trocken gelb.

Bariumplatincyanür (vergl. p. 834). E. Hagenbach[3]) findet am festen Salze grüngelbe Fluorescenz, nach Austreiben des Krystallwassers goldgelbe; die Lösung fluorescirt nicht, wie schon Stokes bemerkt hat; je nach der Sorte des Salzes findet er verschiedene Fluorescenzspectra mit einem oder zwei Maxima. Später findet Hagenbach[4]) im Fluorescenzspectrum zwei Maxima, beim Erwärmen goldgelbe Fluorescenz mit einem starken und einem schwachen Maximum. Nach Grailich zeigt — Doppelfluorescenz (polarisirte Fluorescenz); siehe p. 1046. Die Fluorescenzfarbe ist bei den Krystallen hell smaragdgrün.[5])

Cadmiumplatincyanür fluor. nach Stokes nur in festem Zustande grün.

Calciumplatincyanür fluor. als Krystall intensiv grün und zeigt polarisirte Fluorescenz, die von rothem, gelbem und grünem Licht nicht angeregt wird (vergl. p. 1048). C — fluor. nach E. Hagenbach besonders intensiv, wenn frisch krystallisirt gelbgrün, nach Erwärmen gelb und dann orangefarbig; die Erregung beginnt vor F und geht weit ins Ultraviolett.[6])

Kaliumcalciumplatincyanür fluor. als Krystall grün, besonders Anregung mit ultraviolettem Lichte.[7])

Kaliummagnesiumplatincyanür, fluor. als Krystall röthlich bei bei Anregung mit Grün und Blau.[8])

Kaliumnatriumplatincyanür fluor. nach Grailich als Krystall zeisiggrün, schwach polarisirt senkrecht gegen die Polarisationsrichtung des Schillers.[9]) Nach E. Hagenbach ist die Fluorescenz stark gelb. Die Erregung beginnt bei E, hat kurz vor F ein erstes und bei H ein zweites Maximum.[10])

---

1) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 102.
2) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 124.
3) E. Hagenbach, Pogg. Ann. 146. p. 403—405 (1872).
4) E. Hagenbach, Pogg. Ann. Jubelb. p. 303—314 (1874).
5) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 105.
6) J. Grailich. Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 111.
7) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 121.
8) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 114.
9) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 115.
10) E. Hagenbach, Pogg. Ann. Jubelb., p. 303—314 (1874).

Kaliumplatincyanür. Die Fluorescenz ist in älterer Zeit von Stokes, [1]) Boettger, [2]) Werther, Grailich [3]) untersucht worden. Dieser findet wie Stokes, dass die Lösung nicht fluorescirt, vielmehr nur die Krystalle, und zwar hellblau, mit Beimengung von grün bis roth. Am stärksten wirkt erregend das blaue Licht. Die Erregung beginnt im Grün. Keine Doppelfluorescenz. Die Fluorenscenz lässt schnell nach, wenn die Krystalle verwittern. Nach E. Hagenbach ist die Fluor. des frischen Salzes gelb, nach Erwärmen orangefarbig, dann wieder gelb. [4]) Später giebt er an, dass das — frisch krystallisirt bläulich weiss fluor. [5]) Das Spectrum reicht von 640—431 und zeigt drei Maxima. Die Erregung beginnt zwischen *F* und *G*, hat ein Maximum bei *G*, ein stärkeres bei 397 und reicht bis ins Ultraviolett. Beim Erwärmen wird das Salz weiss und zeigt dann dunkelblaue Fluorescenz, mit vorherrschendem dritten Maximum. Bei weiterem Erwärmen wird die Fluorescenz goldgelb, die Erregung beginnt erst nach *G*, wird stark nach 397, das Spectrum reicht von 664—498 und zeigt zwei Maxima.

Kaliumstrontiumplatincyanür fluor. als Krystall nach Grailich smaragdgrün, mit ausgesprochener Polarisation. Nach E. Hagenbach fluor. — frisch krystallisirt schwach gelb, nach Erwärmen goldgelb, dann orangegelb, zuletzt grünlich weiss.

Lithiumplatincyanür fluor. krystallisirt blau. [6])

Magnesiumplatincyanür fluor. nach Stokes roth, nach Grailich intensiv grün als unverwitterter Krystall. [7]) Es soll nach Greiss [8]) nur erwärmt fluor. Nach E. Hagenbach fluor. es intensiv roth, nach Erwärmen ziegelroth und dann gelbgrün. Das Fluorescenzspectrum zeigt nach E. Hagenbach zwei Maxima. Die Erregung beginnt bei 609, hat ein erstes Maximum bei *D*, ein zweites bei *F*, ein drittes bei *H*. Siehe p. 1049.

Natriumammoniumplatincyanür fluor. erst nach Erwärmen, wie E. Hagenbach angiebt; Fluorescenzfarbe erst blau, dann goldgelb, dann orange, dann hellgelb.

Natriumplatincyanür. Nach Hagenbach fluor. das krystallisirte Salz nicht; beim Erwärmen tritt gelbgrüne Fluorescenz auf. [9])

1) G. G. Stokes, Phil. Mag. (4) **10**. p. 95 (1855). — Phil. Trans. 1852, 2. p. 463.

2) C. Boettger, Pogg. Ann. **95**. p. 176 (1855). — Pogg. Ann. **97**. p. 333. (1856), behauptet gegen Stokes, dass auch die Lösungen fluor.

3) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 100 - 102.

4) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 403—405 (1872).

5) E. Hagenbach, Pogg. Ann. Jubelb., p. 303—314 (1874).

6) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 113.

7) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 123.

8) C. B. Greiss, Pogg. Ann. **106**. p. 645—646 (1859).

9) E. Hagenbach, Pogg. Ann. Jubelb., p. 303—314 (1874).

Strontiumplatincyanür fluor. nach Stokes grün, nach Grailich zart violett, zeigt keine polar. Fluorescenz.[1]) Es fluor. nach E. Hagenbach frisch krystallisirt blaugrün, nach Erwärmen zuerst ziegelroth, dann goldgelb, zuletzt grün. Die Fluorescenzspectra zeigen zwei Maxima.

Platindoppelsalz des 1.2-Dimethylphenmorpholins fluor. grün.[2])

Polyperythrin (Moseley) fluor. in zahlreichen Lösungsmitteln grün. Siehe p. 230.

Polyporus hispidus enthält einen bläulichgrün und einen blau fluor. Farbstoff. Siehe p. 82.

Polysander = Palixander = Jacaranda = St. Lucienholz (von Jacaranda brasiliana [Bignonia bras.] Lam.) liefert nach Lubarsch einen blaugrün fluor. alcoholischen Extract. Das Fluor.-Spectrum reicht von 686—479 mit dem übergelagerten Fluorescenzspectrum des Chlorophylls. Die Erregung beginnt bei 594 und hat zwei Maxima bei 574—550 und 506—486.[3])

Porphyrin. Die Salze des — fluor. in saurer Lösung blau.[4])

Portwein fluor. nach Stokes.[5])

Primrose = Monäthyltetrabromfluorescein.

Primulin fluor. in Alcohol grün,[6]) in Wasser blau.[7])

Propionylchinin fluor. in schwefelsaurer Lösung blau.[8])

Propylalcohol fluor. schwach blau.[9])

Propylnitrolsäure fluor. krystallisirt grün.[10])

Proteinochrom (Stadelmann) fluor. in verdünntem Alcohol kupferfarbig, bei längerem Stehen grünlich. Siehe p. 231.

Protochlorophyll (Monteverde) siehe § 24 p. 39.

Pseudoaconitin, 1 in 1000 Alcohol, fluor. mit purpurner Farbe.[11])

Purpurin = Oxyalizarin (Farbstoff aus Krapp, vergl. Bd. III p. 553) ist zuerst von Stokes und Pierre auf Fluorescenz untersucht worden, später von Hagenbach. Die Angaben zeigen kleine Differenzen. Nach Hagenbach sind die Lösungen in Alaunlösung, Sodalösung und Aether verschieden:

In Alaunlösung fluor. Purpurin intensiv gelb. Das Spectrum zeigt zwei Maxima bei 615 und 577 mit einem Minimum bei 587, Beginn schwach bei

---

1) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, p. 108.
2) R. Störmer und W. Franke, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 752—760 (1898).
3) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. 420—440 (1874). — Wiedem. Ann. **6**. p. 264 (1879).
4) O. Hesse, Lieb. Ann. Supplem. **4**. p. 40—51 (1865).
5) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852 II. p. 463.
6) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
7) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 19.
8) O. Hesse, Lieb. Ann. **205**. p. 314—357 (1880).
9) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
10) V. Meyer und J. Locher, Ber. chem. Ges. **7**. p. 670—675 (1874).
11) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).

694, deutlich bei 667, Ende bei 536. Die Erregung beginnt schwach bei 610, stark bei 589 und hat drei Maxima, das stärkste bei 545, ein etwas schwächeres bei 507 und ein drittes erheblich schwächeres bei 474; sie endigt bei 370. Die Farbe des erregten Lichtes ist im brechbaren Theil des Spectrums ein reines Gelb, in den weniger brechbaren Theilen Orange.

In Sodalösung ist die Fluorescenz schwächer, aber von gleicher Zusammensetzung. Nach Hagenbach enthält die Sodalösung noch einen zweiten, nicht fluorescirenden Farbstoff.

Lösung in Aether. Die Fluorescenz ist stark, aber mehr grünlich. Es treten zwei Max. im Fluorescenzspectrum auf, die gegen die Alaunlösung nach violett verschoben sind: Beginn 652, erstes Max. 560, zweites Max. 545, Ende 527. Die Erregung beginnt bei 572, das erste Maximum ist um 150 Å, das zweite um 210 Å, das dritte um 700 Å nach Violett gerückt. [1])

Auch Lubarsch[2]) giebt Zahlen für Lösungen in Alaun und Aether. E. Lommel[3]) rechnet — in die erste Classe und giebt für Alaunlösung 647—534 mit Max. bei 570 und erregendem Max. bei 543, in Aether entsprechend 676—519, 543, 519. Für ätherische Lösung giebt Linhardt das Maximum 544, für Lösung mit Alaun 572. Siehe p. 1086. G. C. Schmidt[4]) findet für das Max. der Fluor. in Aether 544, für das erregende Max. 522, in Alaun 572, 542, in Gelatine 593, 550. Vergl. p. 1088.

Purpuridin (Krukenberg) fluor. in ammoniakalischem Wasser blau. Siehe p. 232.

Purpurophyll (Hartsen) siehe p. 28 § 11.

Purpuroxanthincarbonsäure = Munjistin.

Pyocyanin (Fordos); eine Art der von dem Bacterium pyocyaneum erzeugten Farbstoffe fluor. Siehe p. 233.

Pyren fluor. in conc. Schwefelsäure grün, beim Erwärmen blau. [5])

Pyridin. Das β-Anthrapyridin fluor. in neutralen Mitteln blau, in Säuren grün. Siehe auch p. 1028. [6])

α-β-Pyridylpyrrol fluor. in Alcohol und Aether blau. [7])

Pyronin löst sich in Alcohol, Aceton, Chloroform und verdünnten Säuren mit gelber Fluorescenz, [8]) in Wasser gelb, [9]) nach Formánek orangegelb.[10])

1) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 380—381 (1872).
2) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874),
3) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878).
4) G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **58**. p. 103—130 (1896).
5) C. Gräbe, Lieb. Ann. **158**. p. 285—299 (1871). — G. Goldschmiedt, Ber. chem. Ges. 10. p. 2022—2027 (1877).
6) A. Philips, Ber. chem. Ges. **28**. p. 1655—1657 (1895). — H. Kauffmann, Buch, p. 55.
7) A. Pictet und P. Crépieux, Ber. chem. Ges. **28**. p. 1904—1912 (1895).
8) J. Bieringer, Journ. f. pract. Chem. (2) **54**. p. 217—258 (1896).
9) R. Meyer, Festschr. p. 198, dort auch weitere Lit.
10) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).

Pyrotartryleosin fluor. schwach in verdünnten alcalischen Lösungen.[1])
Pyrotartrylfluorescein fluor. in alcalischen Lösungen gelbgrün.[2])

Q

Quarz siehe p. 834.

Quassiatinctur ist in älterer Zeit häufig untersucht worden, z. B. von Pierre u. a.; sie fluor. nach Hagenbach schön blau, Beginn bei 655, Max. bei 496, Ende 420. Die Erregung beginnt bei 527 und reicht bis weit ins Ultraviolett. Sie hat zwei Maxima bei 444 und 404.[3])

Quecksilber siehe p. 915ff.

Quercin, Bitterstoff aus Eichenrinde fluor. in Wasser blau.[4])

R

Rautenöl fluor. in Alcohol violett.[5])

Resocyanin fluor. in alcalischen Lösungen blau.[6])

Resorcin, 0,02 gr in 50 ccm Alcohol gelöst und mit Quarzlampe angeregt, 1 Fluor.-Band zwischen 4300 und 2920, Maximum bei 3000.[7]) Mit Salicylsäure und H_2SO_4 liefert Resorcin eine Substanz die sehr stark grün in Alcohol fluor.[8]) Mit Benzil condensirt liefert R. — einen in Alcalien grün fluor. Körper $C_{38}H_{26}O^9 + 1^1/_2 H_2O$, mit Benzoin condensirt einen in Alcohol, Aether und Benzol schwachblau fluor. Körper $C_{26}H_{20}O_4$.[9])

Resorcinäther fluor. in alcalisch-wässriger Lösung intensiv grün.[10])

Resorcinanthrochinon fluor. in Lösungen grünl. Bei Bromirung entstehen Ammonium- und Natriumsalze, die sehr stark fluoresciren.[11])

Resorcinblau fluor. in Alcohol stark roth zwischen 704—599 mit Max. bei 624, 556—552 (viel schwächer) mit Max. bei 543 und im Blau. Rothes Licht erregt besonders den rothen, blaues den grünen Theil des Fluor.-Spectrums, vergl. p. 1086.[12]) Nach Brunner[13]) ist die Fluor. in verdünntem Alcohol intensiv purpurroth. Nichols und Merritt[14]) finden ein Fluor.-Band zwischen 7200 und 6000 mit Maximum bei 6640; vergl. Fig. 135, p. 1042.

---

1) Edv. Hjelt, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1280—1281 (1884).
2) Edv. Hjelt, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1280—1281 (1884).
3) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 248 (1872).
4) C. B. Greiss, Pogg. Ann. **114**. p. 327 (1861).
5) E. von Gorup-Besanez und F. Grimm, Ber. chem. Ges. **3**. p. 518—522 (1870).
6) M. Wittenberg, J. f. pract. Chem. (2) **24**. p. 125—128 (1881).
7) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
8) Zulkowski, Wien. Ber. **89**. 2. p. 748 (1884).
9) H. von Liebig, Ber. chem. Ges. **32**. 2 p. 2332—2335 (1899).
10) L. Barth und H. Weidel, Ber. chem. Ges. **10**. p. 1464—1472 (1877).
11) W. Scharwin und Kusnerzof, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 2020—2025 (1903).
12) E. Linhardt, Dissertation, Erlangen 1882, bei E. Jacob.
13) H. Brunner, Ber. chem. Ges. **18**. p. 580—591 (1885).
14) E. Nichols und E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).

Resorcinbenzein fluor. in Alcohol bei Zusatz von Salzsäure stark grün, ebenso das Tetrabromderivat.[1])

Resorcincitrein fluor. in alcalischer Lösung stark blau.[2])

Resorcinglycerin fluor. in alcalischer Lösung grün.[3])

Resorcinoxaleinanhydrid fluor. in verdünnten Alcalien intensiv moosgrün.[4])

Resorcin-Phtalein = Fluorescein.

Resorcinroth fluor. in schwach ammoniakalischem Alcohol stark orangeroth von 681 bis 565. Das Fluor.-Spectrum besitzt drei Maxima bei 648, 619, 595 und entsprechend zwei Minima bei 630 und 602. Vergl. p. 1086.[5])

Resorcinsuccinein fluor. in alcalischen Lösungen grün.[6])

Resorcintartrein fluor. in kohlensauren Alcalien, Alcalien und Ammoniak sehr stark grün.[7])

1.2.4-Resorcylmaleinsäure fluor. in Alcalien nach längerem Stehen grün, ebenso das Diacetyl. — anhydrid.[8])

Resorufamin fluor. in Alcohol roth.[9])

Resorufin (Diazoresorufin) fluor. in Alcohol rothgelb. Das Fluorescenzband erstreckt sich von 5400 bis zum rothen Ende des Spectrums mit einem ausgeprägten Maximum bei 5890. Es ist genauer von G. Wick untersucht worden. Vergl. Fig. 119 p. 972.[10])

Reten vergl. § 635 p. 913.

Retenfluoren fluor. geschmolzen und in alcoholischer Lösung violett.[11])

Rhamnus frangula, Extract mit Alcohol, mit Aether ausgezogen, fluor. stark.[12])

Rhodamin ($C_{31}H_{22}N_2O_9$) fluor. nach Fischer und Schaar-Rosenberg in Alcalien und Ammoniak grün,[13]) in Aceton, Eisessig und verdünnten Säuren intensiv grün, nicht in Alcohol und Aether; das Chlorhydrat fluor. in Holzgeist, Alcohol und Amylalcohol grün.[14]) Nach Nichols und Merritt besitzt Rhodamin zwischen 6200 und 5200 ein Fluor.-Band mit Maximum bei 5540; grösste erregungsfähige Wellenlänge 6020[15]) Vergl.

---

1) O. Döbner, Ber. chem. Ges. **13**. p. 610—614 (1880).
2) G. Fraude, Ber. chem. Ges. **14**. p. 2558 (1881).
3) Noack, p. 101.
4) Ad. Claus, Ber. chem. Ges. **14**. p. 2563—2570 (1881).
5) E. Linhardt, Dissertation, Erlangen 1882, bei E. Jacob.
6) Noack, p. 101.
7) G. Fraude, Ber. chem. Ges. **14**. p. 2558—2559 (1881).
8) H. von Pechmann und G. Gräger, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 378—386 (1901).
9) N. Nietzki, Ber. chem. Ges. **23**. p. 726 (1890). — J. Formánek. Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
10) F. G. Wick, Physic. Rev. **24**. p. 356—378 p. 407—420 (1907).
11) E. Bamberger und S. Hooker, Lieb. Ann. **229**. p. 102—162 (1885).
12) Fürst Salm-Horstmar, Pogg. Ann. **109**. p. 539—541 (1860).
13) A. Fischer und F. Schar-Rosenberg, Ber. chem. Ges. **32**. 1. p. 81—84 (1899).
14) R. Meyer und Sundmacher, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 2112—2124 (1899).
15) E. Nichols und E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).

Fig. 134 p. 1042 ds. Bandes. Die Rhodamine fluor. nach R. Meyer[1]) feurig rothgelb.

Ricinusöl fluor. gelbgrün.[2])

Rohrzucker siehe p. 1051.

Rosamin fluor. in Wasser gelb.[3])

Rosaminchlorid fluor. in Alcohol orangegelb.[4])

Rosanilinchlorhydrat fluor. in Wasser stark blau.[5])

Rose bengale = Tetrachlortetrajodfluorescein siehe § 429.

Rosindon fluor. in neutraler Lösung gelb, in saurer grüngelb,[6]) das B-o-Methylchlorrosindon in Eisessig nach Salzsäurezusatz gelbgrün.[7])

Rosindulinchlorid fluor. in Wasser gelb,[8]) ms-Methylrosindulinchlorid fluor. in Wasser schwach, in Alcohol stärker gelb.[9])

Ruberin Farbstoff aus Agaricus ruber, der stark blau fluor. vergl. p. 81.[10])

Rubiacin, ein Farbstoff aus Krapp fluor. in Aether intensiv gelb.[11])

Rubin siehe p. 835.

Rufol = β-Dioxyanthracen fluor. in Alcohol sehr stark blau.[12])

Russula alutacea emetica, esculenta, rosacea enthalten himmelblau fluor. Farbstoffe[13]), ebenso Russula integra,[14]) dessen Farbstoff nach Bachmann[15]) blaugrün fluor. Säuren zerstören die Fluorescenz, vergl. p. 81.

S

Safflor = Saflor = Carthamin = Safflocarmin, vergl. Bd. III p. 491, wurde zuerst von Stokes[16]) auf Fluorescenz untersucht. Hagenbach[17]) giebt für das Fluorescenzspectrum: Beginn 625, Maximum 565, Ende 536, in alcoholischer Lösung, bei gelber Gesammtfarbe. Die Erregung ist schwach bei 597, hat ein Maximum bei 530, ein Minimum bei 431, ein zweites schwächeres Maximum bei 400; sie ist sichtbar bis 3800. Die wässrige Lösung fluor. schwächer, jedoch mit dem gleichen Spectrum, wie die

---

1) R. Meyer, Festschrift, p. 183, dort weitere Literatur.
2) Le Voir, J. pract. Chem. **73**. p. 120 (1858).
3) J. Biehringer, Journ. pract. Chem. **162**. p. 217—258 (1896).
4) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906.)
5) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **15**. p. 676—683 (1882).
6) O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. **286**. p. 187—245 (1895).
7) O. Fischer, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 940—949 (1901).
8) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 16.
9) O. Fischer und E. Hepp, Ber. chem. Ges. **30**. p. 391—402 (1897).
10) T. L. Phipson, Chem. News **46**. p. 199—200 (1882).
11) Schunck, Lieb. Ann. **80**. p. 325 (1851). — Noack p. 87.
12) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **11**. p. 1603—1610 (1878).
13) A. Weiss, Wien. Ber. **91**. 1. p. 446—447 (1885).
14) E. Bachmann, Progr. des Gymn. zu Plauen, 1886, siehe p. 6. dieses Bds.
15) H. Schröder-Kristelli, Bot. Centrbl. **61**. p. 33—46 (1895).
16) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 516.
17) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 384 (1872).

alcoholische. Lommel[1]) findet eine Fluorescenzbande zwischen 664—532 mit Maximum bei 562, das erregende Maximum bei 530. Er rechnet die Substanz in die erste Classe. Auch Lubarsch[2]) giebt ähnliche Werthe.

Safranin fluor. je nach der Stärke der Lösung rothgelb bis gelbroth[3]), besonders in Alcohol[4]). Siehe § 429, ferner p. 1021.

Safranin T = Tolusafranin.

Safraninchlorhydrat fluor. in Alcohol orangeroth, ähnlich, wie Naphtalinroth.[5])

Safrosin = Bromnitrofluorescein fluor. in verdünnten Alcalien intensiv grün.[6]) Linhardt giebt für das Maximum 552. Siehe p. 1086.

Sagartia bellis enthält in den Tentakeln einen roth fluor. Stoff. Siehe p. 243.

Sandarak (Harzausschwitzung der Rinde von Thuja articulata Wahl) wurde zuerst von Stokes auf Fluorescenz untersucht. Hagenbach[7]) findet an alcoholischer Auflösung gelbgrüne Fluorescenz, deren Spectrum schwach bei 720, deutlich bei 676 beginnt, ein diffuses Maximum bei 536 besitzt und bei 425 endigt. Die Erregung beginnt schwach bei C, stärker bei D und erreicht ein Maximum bei F, nimmt dann ab, ist bis 390 noch merklich und schwach sichtbar bis 360. Sandarak fluorescirt auch in festem Zustande.

Sandelholz. Das in einem wässrigen Auszug des — enthaltene Santalin fluor., wie zuerst Stokes[8]) bemerkt hat. Eine durch Auskochen von 100 gr Holz mit 10 gr Soda in 1 l Wasser hergestellte Lösung fluor. nach Hagenbach[9]) intensiv blau. Das Fluorescenzspectrum beginnt bei 652, hat ein erstes Maximum bei 520, ein zweites bei 470, ein schwaches Minimum bei 490, Ende bei 447. Die Erregung beginnt schwach bei 474, deutlich bei 466, mit Maximum bei 439 und reicht weit ins Ultraviolett. Auch Lommel macht Angaben[10])

Scillain = Glycosid aus Scilla maritima, fluor. in concentrirter Schwefelsäure grün.[11])

Scimmin und Scimmetin, Glycoside aus Scimmia japonica fluor. in Alcalien und Schwefelsäure blau.[12])

---

1) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 250—283 (1878).
2) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).
3) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
4) J. Formánek, Zeitschr. für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
5) A. W. Hofmann und A. Geyger, Ber. chem. Ges. **5**. p. 526—533 (1872). — A. W. Hofmann, Proc. Roy. Soc. **21**. p. 56. (1872).
6) R. Bindschedler und Busch, Chem. News **38**. p. 226. — Noack, p. 102.
7) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 255—257 (1872).
8) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 516.
9) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 249 (1872).
10) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 113—126 (1878).
11) Noack, p. 102.
12) J. F. Eykmann, Ber. chem. Ges. **17**. (3). p. 440—441 (1884) (Ref.).

Scopoletin, Alcaloid aus Scopolia japonica, fluor. in ammoniakalischer und alcoholischer wässriger Lösung stark blau, nicht bei Säurezusatz.[1])

Smaragd siehe p. 1050.

Spergulin, Farbstoff aus Spergula vulgaris fluor. in alcoholischer Lösung stark blau. Siehe auch p. 78.[2])

Spinell siehe p. 835.

Spriteosin = Monäthyltetrabromfluorescein.

Stearinsäure siehe p. 1028.

Steinsalz fluor. blass blauviolett.[3])

Stercobilin siehe Urobilin.

Stilben fluor. in Lösungen schwach violett.[4])

Strontianit siehe p. 835.

Strychninsulfat, soll, wie zuerst Brewster[5]) und Stokes[6]) angeben, in Alcohol nach längerem Stehen grün fluoresciren. Dies wird jedoch von Seelhorst[7]) und Hagenbach[8]) bestritten.

Succinylbernsteinsäurediäthylester fluor. fest sowie in Alcohol, Aether, Benzol und concentrirter Schwefelsäure intensiv blau. Der Monoäthylester fluor. in kaltem Alcohol hellblau.[9])

Succinylfluorescein fluor. in alcalischen Lösungen sehr stark grün. Das Bromderivat fluor. schwächer.[10])

Succinylpropionsäureesteräthyl fluor. in Alcohol, Aether und heissem Wasser stark blau.[11])

Sulfobenzoesäure. Die 2-Amino-4-( ) und die 2-Amino-6-( ) fluor. in Wasser blau.[12])

Sulfochloranthracensäure besitzt nach O. Lubarsch gelöst ein Fluor.-Band zwischen 654—435 mit dem erregenden Maximum bei 435.[13])

Sulfoparatolylsäure fluor. in Wasser und Alcohol grün.[14])

T

Telephorus. Die Fruchtkörper enthalten eine fluor. Substanz. Siehe p. 82.

---

1) J. F. Eykmann, Ber. chem. Ges. **17.** (3) p. 442—443 (1884).
2) C. O. Harz, Bot. Ztng. **35.** p. 489—496, 505—510 (1877).
3) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63.** p. 243—256 (1893).
4) H. Kauffmann, Buch, p. 10.
5) D. Brewster, Edinb. Trans. **16.** II. p. 111—123 (1846) vergl. p. 851.
6) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 486.
7) Seelhorst, Pogg. Ann. **137.** p. 169—172 (1868).
8) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146.** p. 242 (1872).
9) J. Wislicenus, Ber. chem. Ges. **8.** p. 1034—1040 (1875). — Herrmann, Verh. Würzburger phys. med. Ges. 1881. p. 25. — Noack, p. 139.
10) M. Nencki und N. Sieber, Ber. chem. Ges. **14.** p. 677 p. 1566 (1881).
11) Herrmann, Verh. Würzburger phys. med. Ges. 1881. p. 25. — Noack, p. 139.
12) H. Kauffmann, Buch, p. 84.
13) O. Lubarsch, Wiedem. Ann. **6.** p. 248—267 (1878).
14) H. Fischli, Ber. chem. Ges. **12.** p. 615—618 (1879).

Terbium. Alle an Terbiumchlorür reichen Fractionen aus Gadolinit und Samarskit fluor. gelöst braungrün im Lichte eines *Cd*-Funkens.[1])

Terephtalsäureamid ist zuerst von Stokes untersucht worden. Hagenbach findet in Alcohol und Aether das gleiche Fluorescenzspectrum: Beginn 660, erstes Maximum bei 600, zweites bei 489, Ende bei 407, Gesammtfarbe intensiv blau. Die Erregung beginnt schwach bei 425, deutlich bei 416, mit Max. bei 392, reicht bis 357. Auch der feste Körper fluor.[2])

Tetracetylmorphin fluor. in Alcohol schwach blau (0.1 gr. in 20 ccm).[3])

Tetraäthyl-rhodamin. Das Chlorhydrat des — fluor. in Alcohol orangegelb,[4]) ebenso in Wasser.[5])

Tetraäthylsafranin fluor. als Chlorhydrat in Lösungen. (?)[6])

Tetramidostilbenchlorür fluor. in Wasser lebhaft violettblau.[7])

Tetraazoresorufinnitrat. Das chlorhaltige Acetylderivat fluor. in Aether intensiv zinnoberroth.[8])

Tetrabromanthracen fluor. in Alcohol, Aether, Xylol und Benzol.[9])

Tetrabromcitraconfluorescein fluor. in Alcalien dunkelgrün.[10])

Tetrabromdimethoxyfluorescein (Dimethoxyeosin) fluor. schwach in Alcalien.[11])

Tetrabromdiresorcinolpyromelliteinsäure giebt in warmem Anilin braune Fluorescenz, ebenso in Kalilauge oder Ammoniak.[12])

Tetrabromdioxyxanthon fluor. in Alcalien blauviolett, in Schwefelsäure erst nach Erwärmen.[13])

Tetrabromfluorescein = Eosin.

Tetrabromfluorescein, (in den Resorcinresten subst.) das *Na*-Salz fluor. in Wasser mässig stark grün.[14])

Tetrabromfluoresceinmonoäthyläther siehe Erythrinkalium.

Tetrabromfluoresceinäthylester, *Na*-Salz, das — fluor. in Wasser grün.[15])

Tetrabromhydroxyfluorescein (Hydroxyeosin) fluor. in Alcalien stark. in Essigsäure, Alcohol, Schwefelsäure schwach. Das Diacetat des — fluor. in Schwefelsäure.[16])

---

1) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 261—294 (1880).
2) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 242—243 (1872).
3) W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. **63**. p. 243—256 (1893).
4) E. Noelting und K. Dziewônski, Ber. chem. Ges. **38**. 3. p. 3516—3527 (1905).
5) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 12.
6) R. Nietzky, Ber. chem. Ges. **16**. p. 464—478 (1883).
7) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 23.
8) P. Weselsky, Lieb. Ann. **162**. p. 273—292 (1872).
9) C. Liebermann. Ber. chem. Ges. **9**. p. 913—917 (1880).
10) J. T. Hewitt, Journ. chem. Soc. **63**. p. 677—684 (1893).
11) A. Friedl, Ch. Weizmann, M. Wyler, Journ. chem. Soc. **91**. p. 1584—1586 (1907).
12) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. p. 1787—1811 (1906).
13) R. Meyer und A. Conzetti, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 2103—2108 (1899).
14) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 9.
15) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 12.
16) A. Friedl, Ch. Weizmann, Max Wyler, Journ. chem. Soc. **91**. p. 1584—1586 (1906).

Tetrabrommethoxyfluorescein (Methoxyeosin) fluor. stark in Alcalien und Schwefelsäure.[1])

Tetrabromphenolphtalidin fluor. in alcalischen Lösungen, Aether und Aceton.[2]) Das Diacetylderivat fluor. in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff grün.[3])

Tetrabromresorcinbenzein fluor. in Alcalien gelbgrün.[4])

Tetrabromresorufin. Das Ammoniumsalz des — fluor. in Wasser grün.[5])

Tetracarvacrylsilicat fluor. unverdünnt grün.[6])

Tetrachlor-dioxy-fluorescein-tetramethyläther fluor. stark in Alcohol.[7])

Tetrachlor-dioxyfluorescein, Aether des — fluor. stark grün.[8])

Tetrachlorfluorescein (im Phtalsäurerest subst.). Das *Na*-Salz des — fluor. in Wasser kräftig grün.[9])

Tetrachlornaphtalsäureanhydrid fluor. schwach grün in concentrirter Schwefelsäure. Die Alcalisalze fluor. in Wasser grün.[10])

Tetrachlorphtalsäure siehe p. 1028.

Tetrachlortetrajodfluorescein (Rose bengale). Die Alcalisalze des — fluor. nach Meyer[11]) sehr schwach in Alcohol, nicht in Wasser. Nach Tappeiner[12]) fluor. das *Na*-Salz in Wasser goldgrün (*Cl* im Phtalsäurerest, *J* in den Resorcinresten substituirt).

Tetrachlortetrabromfluorescein (Phloxin). Die Alcalisalze des — fluor. in Wasser schwach, in Alcohol stark.[13])

Tetrahydroanthracen fluor. blau.[14])

Tetrahydrochinolin des Fluorens fluor. in Alcohol blau.[15])

Tetrahydrochinolincarbonsäure fluor. in neutralen und alcalischen Lösungen blau.[16])

Tetrahydro-β-naphtochinaldin fluor. in Wasser, Alcohol, Aether und Benzol intensiv blau, nicht bei Zusatz von Säuren.[17])

Tetrajodfluorescein = Erythrosin. Die Alcalisalze des — fluor. in Wasser

---

1) A. Friedl, Ch. Weizmann, Max Wyler, Journ. chem. Soc. **91**. p. 1584—1586 (1907).
2) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1230—1239 (1883).
3) A. Baeyer, Lieb. Ann. **202**. p. 36—140 (1880).
4) O. Döbner, Ber. chem. Ges. **13**. p. 610—614, p. 2222—2229 (1880).
5) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 18.
6) J. Hertkorn, Ber. chem. Ges. **18**. p. 1679—1699 (1885).
7) N. Osorowitz, Ber. chem. Ges. **35**. 1. 1. p. 1076—1084 (1903).
8) N. Osorowitz, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 1076—1084 (1903).
9) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 8.
10) L. Francesconi e G. Bargellini, Gazz. chim. Ital. (2) **32**. p. 73—96 (1902).
11) R. Meyer, Festschrift p. 181.
12) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 12.
13) R. Meyer, Festschrift, p. 181.
14) C. Godchot, C. R. **139**. p. 604 (1904).
15) O. Diels und O. Staehlin, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 3319—3361 (1902).
16) H. Kauffmann, Buch p. 77.
17) E. Bamberger und R. Müller, Ber. chem. Ges. **24**. p. 2641—2647 (1891).

kaum bemerkbar, in Alcohol schwach. [1]) Nach H. von Tappeiner und A. Jodlbauer [2]) fluor. das *Na*-Salz in Wasser moosgrün (*J* in den Resorcinresten substituirt).

Tetra-o-kresylsilicat fluor. unverdünnt bläulich. [3])

Tetramethoxy-brasan (-β,β-phenylennaphtylenoxyd) fluorescirt in Alcohol violett. [4])

3.3'.4'.5-Tetramethoxyflavon fluor. in Alcohol violett, in Schwefelsäure schwach grünlich. [5])

Tetramethoxytetraphenyläthylen fluor. fest schwach blau. Die Aethyl- und Propylester fluor. fest grün. [6])

m-p-m'-p'-Tetramethoxystilben fluor. in Lösungen blau. [7])

3.4.3'.4'-Tetramethoxystilben fluor. fest und gelöst violett. [8])

Tetramethylamidoacridin fluor. in Petrolbenzin grünlich, in concentrirter Schwefelsäure bläulich grün. [9])

Tetramethylamidofluorimium, das Acetaldehyd das — fluor. in verdünnten Säuren stark gelb. [10])

Tetramethyldiamidodiphenylmethan fluor. in Lösungen blau. [11])

Tetramethyldiamidothiobenzophenon fluor. in Schwefelkohlenstoff grasgrün, [12]) in Alcohol grün [13]); das Jodmethylat fluor. in Wasser roth.

Tetramethyldiamidoxanthon fluor. in Alcohol, Aceton, Chloroform, Holzgeist und Schwefelsäure blau, in anderen Säuren grün. [14]) 0,02 gr in 50 ccm Alcohol gelöst und angeregt mit *Hg*-Quarzlampe liefern ein Band zwischen 5200 bis 4100 mit Maximum bei 4300. [15])

3.6-Tetramethyldiaminoacridin fluor. in Aether und Benzol grün. [16])

3.6-Tetramethyldiamino-10-methyl-acridiniumnitrat fluor. in Wasser und Alcohol grün. [17])

Tetramethyldichinolyl. Das Sulfat fluor. in Lösung blau. [18])

---

1) R. Meyer, Festschrift p. 181.
2) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch p. 9.
3) J. Hertkorn, Ber. chem. Ges. **18**. p. 1679—1699 (1885).
4) St. von Kostanecki und L. Lloyd, Ber. chem. Ges. **36**. 2. p. 2193—2199 (1903).
5) St. von Kostanecki und E. Plattner, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2544—2546 (1902).
6) L. Gattermann, Ber. chem. Ges. **28**. p. 2869—2877 (1895). — H. Kauffmann, Buch p. 44.
7) J. Thiele und O. Dimroth, Ber. chem. Ges. **28**. p. 1411—1414 (1895). — C. A. Bischoff, Ber. chem. Ges. **21**. p. 2072 (1888).
8) W. Feuerstein, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 415—416 (1901).
9) J. Biehringer, Journ. pract. Chem. (2) **54**. p. 217—258 (1896).
10) R. Möhlau und P. Koch, Ber. chem. Ges. **27**. p. 2887—2897 (1894).
11) J. Biehringer, Journ. pract. Chem. (2) **54**. p. 217—258 (1896).
12) Baither, Ber. chem. Ges. **20**. p. 1731—1739 (1887).
13) R. Möhlau, Ber. chem. Ges. **35**. 1. p. 375—383 (1902).
14) J. Biehringer, Journ. pract. Chem. (2) **54**. p. 217—258 (1896).
15) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
16) J. Biehringer. Journ. f. pract. Chem. (2) **54**. p. 217—258 (1896).
17) F. Ullmann und A. Marié, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4307—4322 (1901).
18) C. Schestopal, Ber. chem. Ges. **20**. p. 2506 (1887).

Tetramethylerythren ($C_{28}H_{22}$) fluor. sehr stark, sowohl fest wie in Lösungen, nicht jedoch seine Nitro- und Bromverbindungen.[1])

Tetramethylfulgid fluor. in Chloroform bläulich. Siehe Fulgide.

2.5.2'.5'-Tetramethyloxystilben fluor. fest grün, in Lösungen violett, bei starken Concentrationen blau.[2])

Tetramethyl-rhodamin, das Chlorhydrat des — fluor. in Alcohol orangegelb, die Base in Wasser und Alcohol grün.[3])

Tetramethylviolett (Immediatreinblau) fluor. in Alcohol + Amylalcohol + Kali roth.[4])

Tetranitrofluorescein fluor. in Alcohol schwach gelbgrün, nicht in Alcalien.[5])

Tetraoxybenzophenon fluor. in Wasser grün.[6])

3.3'.4'.5'-Tetraoxyflavon fluor. in Schwefelsäure schwach grünlich gelb.[7])

Tetraphenyläthylenoxyd fluor. in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether intensiv blau.[8])

Tetraphenylcyclopentadien fluor. in conc. Schwefelsäure.[9])

$\alpha,\alpha',\beta,\beta'$-Tetraphenylpyridin fluor. in conc. Schwefelsäure blau.[10])

Tetraphenyl-p-xylylen fluor. in allen[11]) Lösungsmitteln goldgelb.[12])

Tetraresorcinol-mellitein (3.3'.6.6'.9.9'-Hexahydroxy-m-dixanthylbenzo-2.4.5.6-tetracarboxylsäure) fluor. stark grün in Anilin und Alcohol, ebenso in Kalilauge oder Ammoniak.[13])

Tetraresorcinol-mellitein, *Li*-Salz des —, und *K*-Salz des — fluor. intensiv grün in Wasser.[14])

Thallen = Thallin fluor. fest grün, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Olivenöl, Benzol, Aether blau.[15])

Thallium siehe p. 917.

Thebenidin fluor. in Alcohol, Aether und Benzol blau; das Jodid des — fluor. in Wasser grün.[16])

Thiocarbanilid siehe p. 1028.

---

1) A. Homer, Proc. Cambr. Phil. Soc. **20**. p. 194—195 (1907)
2) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **40**. p. 2341—2452 (1907).
3) E. Noelting und K. Dziewónski, Ber. chem. Ges. **38**. 3. p. 3516—3527 (1905).
4) E. Gnehm und F. Kaufler, Ber. chem. Ges. **37**. 3. p. 3032—3033 (1904).
5) A. Baeyer, Ber. chem. Ges. **9**. p. 1230—1239 (1883).
6) E. Noelting und R. Meyer, Ber. chem. Ges. **30**. p. 2590-2595 (1897).
7) St. von Kostanecki und E. Plattner, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2544—2546 (1902).
8) W. Thörner und Th. Zincke, Ber. chem. Ges. **11**. p. 65—71 (1878).
9) J. Wislicenus und H. Carpeter, Lieb. Ann. **302**. p. 191—244 (1898).
10) J. Wislicenus und H. Carpenter, Lieb. Ann. **302**. p. 191—244 (1888).
11) H. Kauffmann, Ber. chem. Ges. **37**. p. 2941—2946 (1904).
12) J. Thiele und H. Balhorn, Ber. chem. Ges. **37**. 2. p. 1463—1470 (1904).
13) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. p. 1787—1811 (1906).
14) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. p. 1787—1811 (1906).
15) H. Morton, Phil. Mag. (4) **41**. p. 89 (1873). — Chem. News **26**. p. 199—201 (1872). — Pogg. Ann. **148**. p. 292 (1873). — ib. **155**. p. 551-579 (1875).
16) E. Vongerichten, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 767—770 (1901).

Thiodiphenylamin siehe p. 1063.

Thioflavin fluor. in Wasser,[1] Thioflavin *S* in Alcohol grün.[2]

Thiofluorescein fluor. in Alcalien intensiv dunkelgrün.[3]

1-Thiofluorescein fluor. in alcalischen Lösungen[4] schwach grün, ebenso das 4.5-Dithiofluorescein.[5]

Thioharnstoff siehe p. 1028.

Thioindigo fluor. in Chloroform stark gelbroth.[6]

Thiomelansäure fluor. nach Hagenbach[7] in Schwefelsäure schmutzig grün. Das Fluorescenzspectrum hat ein Band von 680—443 mit unbestimmtem Maximum bei 550. Erregend wirkt das Spectrum von 676 abwärts mit einem Maximum bei 526—397.[8]

Thionin fluor. in Lösungen roth.[9]

Thioninchlorid = Lauths Violett fluor. in Lösungen braunroth,[10] in Alcohol roth.[11]

Thionol (Dioxythiodiphenylimid) fluor. in Wasser feurig braunroth,[12] in Alcohol roth;[13] das Chlorid fluor. in Natronlauge roth.[14]

Thionolin fluor. in heissem Alcohol oder Chloroform[15] roth.[16]

Thiophen siehe p. 1028.

Thiopyronin fluor. in Lösungen orangegelb,[17] in Wasser und Alcohol schwächer als die Pyronine.[18]

Thorium. Das Sulfat fluor. gelöst sehr schwach im Lichte eines *Cd*-Funkens.[19]

Thymolchroin fluor. in Alcohol schwach grün.[20]

m-Tolichinolin fluor. in schwefelsaurer Lösung blau.[21]

Tolidin siehe p. 1028.

Tolusafranin (Safranin T. des Handels) fluor. in Wasser gelbroth.

---

1) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 19.
2) J. Formánek, Zeitschrift für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
3) C. Gräbe und B. Zschokke, Ber. chem. Ges. **17**. p. 1175 (1884).
4) M. Wyler, Dissertation Zürich (1894).
5) R. Meyer, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 2570—2576 (1900).
6) P. Friedländer, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 1060—1066 (1906).
7) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 85—88 (1872).
8) A. Bernthsen, Lieb. Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
9) A. Bernthsen, Ber. chem. Ges. **17**. p. 515 (1884).
10) J. Formánek, Zeitschrift für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
11) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 19.
12) J. Formánek, Zeitschrift f. Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
13) A. Bernthsen, Lieb. Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
14) A. Bernthsen Lieb. Ann. **230**. p. 73—211 (1885).
15) J. Formánek, Zeitschrift für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
16) J. Formánek, Zeitschrift für Farbenindustrie **5**. p. 142—169 (1906).
17) R. Meyer, Festschrift p. 198. Dort weitere Literatur.
18) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 261—294 (1880).
19) H. Brunner und Ph. Chruit, Ber. chem. Ges. **21**. 2479—2486 (1889).
20) A. Skraup, Ber. Wien. Acad. **85**. 2. p. 970 (1882).
21) H. von Tappeiner und A. Jodlbauer, Buch, p. 15.

Tolusafraninchlorid fluor. in Alcohol stark gelb.[1])
2-Tolunaphtazin fluor. in Lösungen schwach grün.[2])
Toluylenroth = Dimethyldiamidotoluphenazinchlorid = Neutralroth. Die Diazotirung liefert ein Derivat $C_{15} H_{13} N_3$, das in Aether goldgelb fluor.[3])
Toluylenviolett fluor. gelöst intensiv orangegelb.[4])
α-(p-Tolyl)-δδ-dimethylfulgid fluor. in Chloroform schwach grün. Siehe Fulgide.
α-(p-Tolyl)-δδ-diphenyl-fulgid fluor. in Chloroform sehr schwach grün. Siehe Fulgide.
p-Tolyl-α-naphtylamin fluor. in Benzol, heissem Aether und Alcohol blau. Ebenso fluor. das p-Tolyl-β-Naphtylamin.[5])
1-p-Tolyl-2.3-phenyloxyamidin fluor. in Lösungen schwach.[6])
Topas. Die Fluor. des — hat schon Stokes bemerkt. Siehe p. 836, p. 1050.[7])
1.2-Triacetylaminoanthrol fluor. in Alcohol bläulich.[8])
Triacetyldesoxyalizarin fluor. in Eisessig, Aether u. Alcohol intensiv blau.[9])
Triacetyl[oxyhydrochinonphtalein]äthylester fluor. stark in Aceton und Alcohol.[10])
Triäthylrhodamin siehe Dimethylhomorhodamin.[11])
Triäthylrosanilin vergl. § 429.
Triamidoazobenzol siehe § 429.
1.3.6-Triamino-phenoxazonium, Sulfat des — fluor. stark roth.[12])
α,γ,α'-Tribenzyliden-trimethylpyridin fluor. in Lösungen, besonders in Benzol prachtvoll dunkelblau.[13])
Tribromanthracen fluor. in Benzol.[14])
Tribromumbelliferon fluor. in Alcohol grüngelb.[15])
Trichloranthracen fluor. in Alcohol blau.[16])
Trichlornaphtalsäureanhydrid fluor. in concentrirter Schwefelsäure grün. Die Alcalisalze fluor. in Wasser grün.[17])

---

1) F. Kehrmann und A. Wetter, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 966—471 (1898).
2) F. Ullmann, und J. S. Ankersmit, Ber. chem. Ges. **38**. 2. p. 1811—1822 (1905).
3) A. Bernthsen und H. Schweitzer, Ber. chem. Ges. **19**. p. 2604—2607 (1886).
4) O. N. Witt, Ber. chem. Ges. **12**. p. 931—939 (1879),
5) E. Friedländer, Ber. chem. Ges. **46**. p. 2075—2092 (1883).
6) H. Ley und E. Holzwang, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p. 18—24 (1903).
7) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852. II. p. 524.
8) K. Lagodzinski, Lieb. Ann. **542**. p. 59—89 (1905).
9) H. Römer, Ber. chem. Ges. **14**. p. 1259—1263 (1881).
10) W. Feuerstein und M. Dutoit, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 2637—2642 (1901).
11) J. Formánek, Zeitschrift für Farbenindustrie **5**. p. 142—189 (1906).
12) F. Kehrmann, und A. Saager, Ber. chem. Ges. **36**. 1. p, 475—484 (1903).
13) W. Königs und A. von Bentheim, Ber. chem. Ges. **38**. 4. p. 3907—3911 (1905).
14) C. Liebermann, Ber. chem. Ges. **9**. p. 913—917 (1880).
15) E. E. Posen, Ber. chem. Ges. **14**. p. 2744—2747 (1881).
16) F. Schwarzer, Ber. chem. Ges. **10**. p. 376—389 (1877).
17) L. Francesconi e G. Bargellini, Gazz. chim. Ital. (2) **32**. p. 73—96 (1902).

ω-Trichlor-β-oxypropylacridin = Methylacridinchloral.

Trichlorpyren fluor. in Schwefelkohlenstoff und Benzol violett.[1])

3.6.9-Trihydroxyxanthylbenzoe-2.4.5-tricarboxylsäure giebt wasserlösliche, grün fluor. *K*-, *Li*- und *N*-Salze.[2])

Trijodnaphtalsäureanhydrid. Die Alcalisalze des — fluor. in wässriger Lösung schwach grün.[3])

Tri-o-kresylphosphat fluor. unverdünnt grünlich. (?)[4])

1.3.3'-Trimethoxy-4'-äthoxyflavon fluor. in heisser alcoholischer Lösung schwach bläulich. Beim Erkalten bleibt eine Mutterlauge von starker, violetter Fluorescenz über den abgeschiedenen Krystallen.[5])

1.3.4'-Trimethoxyflavon fluor. in conc. Schwefelsäure grünlich.[6])

1.3.4'-Trimethoxyflavonol fluor. in Schwefelsäure stark hellgrün.[7])

2.2'.4'-Trimethoxyflavonol fluor. in Schwefelsäure hellgrün.[8])

2.3'.4'-Trimethoxyflavonol fluor. in Alcohol und Schwefelsäure grünlich.[9])

3.2'.4'-Trimethoxyflavonol fluor. in Schwefelsäure intensiv bläulichgrün.[10])

3.3'.4'-Trimethoxyflavonol fluor. in Alcohol grünlich, das *Na*-Salz in Schwefelsäure schwach grünlich.[11])

3.4.6-Trimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure fluor. in Lösungen blau.[12])

2.3.5-Trimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol], salzsaures, fluor. in Schwefelsäure schwach.[13])

1.4.2-Trimethylanthracen fluor. in festem Zustande blaugrün.[14])

Trimethylanthrammoniumjodid fluor. in heissem Wasser schwach blau.[15])

2.7.10-Trimethyl-3.6-diacetamino-acridinium-methylsulfat fluor. in Schwefelsäure leuchtend grün.[16])

2.7.10-Trimethyl-3.6-diamino-acridiniumchlorid fluor. in Wasser und Schwefelsäure grün.[17])

---

1) Noack, p. 150.
2) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. **89**. 2. Trans. 2. p. 1797—1811 (1906).
3) L. Francesconi e G. Bargellini, Gazz. chim. Ital. (2) **32**. p. 73—96 (1902).
4) R. Heim, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1763—1770 (1883).
5) E. Diller und St. von Kostanecki, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1449—1453 (1901).
6) J. Czajkowski, St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **37**. 2. p. 1988—1997 (1900).
7) St. von Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **37**. 2. p. 2096—2099 (1904).
8) E. Bonifazi, St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 86—91 (1906).
9) St. von Kostanecki und S. Kugler, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 779—781 (1904).
10) St. von Kostanecki, V. Lampe und S. Trinzi, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 92—96 (1906).
11) St. von Kostanecki und S. Nitkowski, Ber. chem. Ges. **38**. 3. 3587—3589 (1905).
12) R. Pschorr, C. Seydel, W. Stöhrer, Ber. chem. Ges. **35**. 4. p. 4400—4410 (1902).
13) C. Bülow und J. Deiglmayr, Ber. chem. Ges. **37**. 2. p. 1791—1800 (1904).
14) K. Elbs, Journ f. pract. Chem. (2) **35**. p. 465—509 (1887).
15) F. Schwarzer, Ber. chem. Ges. **10**. p. 376—379 (1877).
16) F. Ullmann und A. Marié, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4307—4322 (1901).
17) F. Ullmann und A. Marié, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 4307—4322 (1901).

2.4.4-Trimethyl-3.4-dihydrochino-β-methylcumarin fluorescirt in Alcohol,[1]) Chloroform, Eisessig blaugrün.[2])

2.4.4-Trimethyl-3.4-dihydro-5.8-dibromchino-β-methylcumarilsäure fluor. in conc. Säuren blaugrün.[3])

Trimethylfluorescein. Das *Na*-Salz fluor. in Wasser gelbgrün.[4])

Trimethylrosanilin vergl. § 429.

Trinaphtylenbenzol fluor. in Lösungen grün.[5])

Tri-α-naphtylphosphat fluor. unverdünnt grünlich.[6])

Trinitrodimethyl-*m*-aminodiphenylamin, Chlorid des — fluor. in Alcohol gelbraun.[7])

Trinitronaphtalsäure. Die Alcalisalze der — fluor. in wässriger Lösung sehr schwach grün.[8])

Trioximidotriphenacylamin liefert Salze, die in alcoholischer Lösung gelbroth fluor.[9])

1.3.2'-Trioxyflavon fluor. schwach in conc. Schwefelsäure.[10])

1.3.4'-Trioxyflavon fluor. in conc. Schwefelsäure schwach grünlich, nach längerem Stehen blau.[11])

3.3'.4'-Trioxyflavon fluor. in Schwefelsäure schwach grünlich.[12])

3.3'.5'-Trioxyflavon fluor. in Schwefelsäure schwach grünlich.[13])

2.2'.4'-Trioxyflavonol fluor. in Schwefelsäure schwach grünlich.[14])

2.3'-4'-Trioxyflavonol fluor. in Alcohol und Schwefelsäure grünlich.[15])

Triphenyläthan fluor. unverdünnt violett.[16])

1,2,4-Triphenylcyclopentadien fluor. in conc. Schwefelsäure gelbgrün.[17])

Triphenylfuranolacetat fluor. intensiv grün in conc. Schwefelsäure, besonders stark beim Erwärmen.[18])

Triphenylmethan fluor. in organ. Lösungsmitteln violettblau. Siehe p. 1028.[19])

---

1) H. von Pechmann, Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 3681—3690 (1899).
2) H. von Pechmann und O. Schwarz, Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 3699—4704 (1899).
3) H. von Pechmann und O. Schwarz, Ber. chem. Ges. **32**. 3. p. 3699-3704 (1899).
4) H. Schwarz, Ber. chem. Ges. **12**. p. 2183 (1879) (Ber.).
5) Dziewónski, Ber. chem. Ges. **36**. p. 969 (1903).
6) R. Heim, Ber. chem. Ges. **16**. p. 1763—1770 (1883).
7) G. F. Jaubert, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 1178—1189 (1898).
8) L. Francesconi e G. Bargellini, Gazz. chim. Ital. (2) **32**. p. 73—96 (1902).
9) H. Korten und R. Scholl, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1901—1907 (1901).
10) St. von Kostanecki und F. Webel, Ber. chem. Ges. **34**. 2. p. 1454—1457 (1901).
11) J. Czajkowski, St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 1988-1997 (1900).
12) St. von Kostanecki und A. Róžicki, Ber. chem. Ges. **34**. 3. p. 3721—3727 (1901).
13) St. von Kostanecki und P. Weinstock, Ber. chem. Ges. **35**. 3. p. 2885—2887 (1902).
14) E. Bonifazi, St. von Kostanecki und J. Tambor, Ber. chem. Ges. **39**. 1. p. 86—91 (1906).
15) St. von Kostanecki und S. Kugler, Ber. chem. Ges. **37**. 1. p. 779-791 (1904).
16) E. Waas, Ber. chem. Ges. **15**. p. 1128—1129 (1882).
17) J. Wislicenus und F. H. Newman, Lieb. Ann. **302**. p. 192-244 (1898).
18) J. Thiele, Ber. chem. Ges. **31**. 1. p. 1247—1249 (1898).
19) A. Kékule und A. Franchimont, Ber. chem. Ges. **5**. p. 906—908 (1872).

α,α',γ-Triphenylpyridin fluor. in conc. Schwefelsäure blau.[1])

Turacoverdin (Krukenberg) fluor. in alcal. Lösung schwach roth. Siehe p. 236.

Turmeric = Gelbwurztinctur (Lilium martagon *L*) fluor. nach Stokes grünlich. Erregend wirkt das Spectrum von b abwärts.[2])

U

Umbelliferon = Oxycumarin = 4-Oxy-Cumarol.

Umbelliferonäthyläther fluor. in verdünntem Alcohol blau.[3])

Umbelliferon-β-carbonsäure fluor. in Alcohol schwach grünlich, in Alcalien nach längerem Stehen grün, ebenso der Aethylester der —.[4])

Umbelliferon-α-carbonsäureäthylester fluor. in Alcohol, Eisessig, Schwefelsäure und Alcalien blau, ebenso die Säure.[5])

Umbelliferonmethyläther fluor. in Alcohol blau.[6])

Umbelliferonmethyläther-β-carbonsäuremethylester fluorescirt in Alcohol gelbgrün, in Aceton und Benzol blau. Die Säure fluor. in Alcalien erst nach einiger Zeit grün.[7])

Uransalze. Die Fluorescenz des Uranglases hat schon Brewsters Aufmerksamkeit erregt.[8]) Stokes hat dann das Fluorescenzspectrum des Glases und zahlreicher Uranverbindungen beschrieben.[9]) Grailich,[10]) Müller und Babo,[11]) Salm-Horstmar,[12]) Becquerel,[13]) Hagenbach,[14]) Morton und Bolton,[15]) Lubarsch,[16]) Lommel,[17]) u. a. haben ein ausgedehntes Beobachtungsmaterial gehäuft. Die Uransalze verhalten sich insofern ähnlich, als sie alle 5, 6, 7 oder 8 Fluorescenzmaxima besitzen, die aber bei jedem Salze etwas verschieden liegen. Einzelne Salze fluoresciren gelöst, andere nicht. Bei den meisten ist die Fluorescenz der

---

1) J. Wislicenus und F. H. Newman, Lieb. Ann. **302**. 181–244 (1898).
2) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852, II. p. 484.
3) W. Will und P. Beck, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1777—1786 (1886).
4) H. von Pechmann und E. Gräger, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 378—386 (1901).
5) H. von Pechmann und E. Gräger, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 378—376 (1901).
6) W. Will und P. Beck, Ber. chem. Ges. **19**. p. 1777–1786 (1886).
7) H. von Pechmann und E. Gröger, Ber. chem. Ges. **34**. 1. p. 378—386 (1901).
8) D. Brewster, Edinb. Trans. **16**. II. p. 111—123 (1846). — Pogg. Ann. **73**. p. 531—548 (1848).
9) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852. II. p. 463—562 1853. III. p. 385 - 386. Pogg. Ergnzbd. **4**. p. 177—345 (1854).
10) J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen, Wien 1858, bei E. Hölzer.
11) J. Müller und C. H. von Babo, Pogg. Ann. **97**. p. 508—510 (1856).
12) Fürst Salm-Horstmar, Pogg. Ann. **98**. p. 343—345 (1856).
13) E. Becquerel, Ann. chim. et. phys. (3) **55**. p. 86. (1859) — (3) **57**. p. 101 (1859). — (4) **27**. p. 639–579 (1872).
14) E. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 393—397 (1872).
15) H. Morton und H. C. Bolton, Chem. News **28**. p. 47—49, 113—116, 164—167, 233—234, 244—246, 257—259, 266—270 (1878).
16) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 420—440 (1874).
17) E. Lommel, Wied. Ann. **3**. p. 113—126 (1878).

festen Salze von kurzer, doch messbarer Dauer, daher als Phosphorescenz zu bezeichnen, wenn auch gerade hier beide Gebiete ohne deutliche Grenze ineinander übergehen. Man findet in Cap. V p. 763—767 und p. 836—837 eine Reihe von Spectren von Uranverbindungen beschrieben, auf welche ich in der folgenden Liste verweise. Man vergl. auch Bd. III. p. 418—427. In Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Angaben liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den Absorptionsspectren. Wie zuerst Grailich bemerkt und dann G. C. Schmidt (vergleiche p. 1048) weiter festgestellt hat, zeigen die Uransalze keine polarisirte Fluorescenz.

I. Uranylsalze.

1) *Acetate.*

Uranylacetat (normal) besitzt nach Morton und Bolton 8 Fluorescenzbanden mit scharfen Kanten bei 638, 612, 583, 534, 528, 506, 486. Das erste und siebente sind schwach, das achte nur schwierig zu sehen. Auch die Lösung fluorescirt; Säurezusatz hebt diese Fluorescenz auf. Siehe auch p. 766. Das Acetat bildet Doppelsalze, die fluor. Nach Grailich fluor. das *Ca*-Salz als Krystall von Blau abwärts nach kurzen Wellen grünlichblau, das *Mg*-Salz als Krystall smaragdgrün, das *Zn*-Salz grünlich, bei Anregung mit dem weniger brechbaren Ende des Spectrums, das *Cd*-Salz intensiv grünlich. Das *Amm*-Salz fluor. bei Anregung mit Licht zwischen *F* bis *G* meergrün, bei Anregung mit violettem Licht smaragdgrün, mit ultraviolettem Licht gelbgrün. Das *Na*-Salz hat nach Morton und Bolton je nach der Temperatur 3 oder 6 Fluorescenzbanden:

bei 19° . . .	624	607	576	550	524	503
bei 116° . .	—	—	576	554	527	—

Auch die Lösung im Wasser fluorescirt und ist stark gegen Temperaturänderungen empfindlich; bei 88° wird die Fluorescenz sehr schwach.

Uranyldiacetat. Das Diacetat liefert zahlreiche Doppelsalze mit bis zu 10 Fluorescenzbanden (z. B. *Na*-Doppelsalz, das am stärksten fluorescirende Uranylsalz nach Morton und Bolton), die für die festen Salze alle etwas verschieden sind. Nach Morton und Bolton sollen jedoch alle Lösungen der Doppelsalze das gleiche continuirliche Fluorescenzspectrum besitzen, das durch Zusatz starker Säuren zerstört wird. Steigerung der Temperatur verschiebt die Banden nach kürzeren Wellenlängen hin; bei Lösungen nimmt die Intensität des Fluorescenzlichtes ab; Zusatz organischer Flüssigkeiten schwächt die Fluorescenz, Chlorwasserstoffsäure zerstört sie. Die folgende Tabelle giebt die Wellenlängen der Maxima der Fluorescenzbanden der festen Salze nach Morton und Bolton.

Doppelsalze des Uranyldiacetats:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Amm . . .	—	—	621	601	573	574	525	501	482	468
Ba	—	—	—	605	575	550	524	501	481	468
Cd	—	648	595	609	573	549	526	502	482	469
Ca	—	643	623	604	574	552	525	503	482	468
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	—	—	618	604	575	547	522	499	480	466
Li	—	—	618	603	572	547	525	501	480	465
Mg	—	—	621	603	573	848	524	501	481	—
Mn	—	—	—	—	572	551	528	504	487	468
Na	648	630	610	595	567	545	520	497	478	463
Ni	—	—	—	605	576	551	528	503	482	469
Pb	—	—	620	604	576	553	526	503	481	467
Rb	—	—	—	—	573	547	524	500	480	—
Sr	—	—	—	603	572	548	522	503	482	—
Tl	—	—	—	604	575	549	525	499	482	—
Zn	—	—	621	604	572	547	524	502	481	—

2) *Arseniate* (Siehe p. 766). Morton und Bolton geben eine Zeichnung. die das Fluorescenzspectrum darstellt, das für das einfache, das Doppelarseniat und die Doppelsalze mit *Cu* und *Ca* das gleiche ist und aus fünf Banden besteht, die bei 618, 577, 550, 527 und 505 liegen.

3) *Carbonate* (vergl. p. 766).

Uranylcarbonat kommt nach Morton und Bolton in Doppelsalzen mit *Amm*, *Na*, *K* vor. Die Salze fluoresciren schwach, am stärksten das *Amm*-Salz, am schwächsten das *K*-Salz. Die Lage der Banden ist die gleiche wie beim Acetat.

4) *Chloride und Chlorüre.*

Chlorüre. Für die Doppelsalze mit *K*, *Amm* und das normale Salz siehe p. 765.

Chloride. Das Chlorid giebt nach Morton und Bolton in festem Zustand 7 nach kürzeren Wellen schnell abfallende Fluorescenzbanden bei ungefähr 630, 600, 566, 540, 518, 493, 575 (Maxima). Das Ammonium-Doppelsalz fluor. in festemZustande nach Morton und Bolton intensiv. Das Spectrum besteht aus sieben Banden, die nach der Zeichnung ungefähr an der gleichen Stelle liegen wie die Banden des Uranylchlorids, jedoch aus je drei bis je fünf Theilbanden bestehen. Das Kaliumdoppelsalz giebt nach Morton und Bolton das gleiche Spectrum wie das *Amm*-Doppelsalz, jedoch sind die Banden etwas nach kürzeren Wellen verschoben.

5) *Fluoride* (vergl. p. 766).

Das Fluorid liefert in festem Zustande nach Morton und Bolton ein aus acht Banden bestehendes Fluorescenzspectrum, das demjenigen des

Acetates gleicht, aber in den Banden schwache Minima aufweist. In den Doppelsalzen zerfällt jede dieser Banden, mit Ausnahme der ersten und letzten in drei Theilbanden, die bei jedem Doppelsalze etwas anders liegen. Die Maxima der Banden sind nach Morton und Bolton in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Vergl. auch p. 1028.

Doppelsalze des Uranylfluorids:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Amm. . .	664	637	601	573	547	522	500	485
Ba	664	637	601	573	548	524	503	488
K	662	633	600	572	547	520	499	487
Na	674	636	597	564	540	516	493	—

6) *Formiate.* Das Uranylformiat fluor. nach Morton und Bolton nicht.

7) *Nitrat* (vergl. p. 764). Das Nitrat ist besonders häufig untersucht worden (vergl. nach p. 1028). Hagenbach findet 8 Fluorescenzbanden, deren Wellenlängen mit den Messungen von Becquerel ziemlich übereinstimmen. Stokes hat nur 6 Banden gesehen, den sechsten Streifen nur dann, wenn ein Theil des Krystallwassers ausgetrieben wurde. Die Erregung beginnt bei etwa 490, besitzt nur ein Maximum bei 450, reicht weit ins Ultraviolett und rührt nicht von dem characteristischen Bandenabsorptionsspectrum des Uranylnitrates her. Vergl. Bd. III, § 321, p. 422.

8) *Oxalate* (vergl. 765). Das Oxalat giebt in festem Zustand nach Morton und Bolton 6 ziemlich scharfe Fluorescenzbanden bei 630, 591, 563, 538, 513, 488. Das Ammoniumdoppelsalz liefert 6 Banden bei 637, 600, 569, 543, 518, 492. Das Kalium- und Natrium-Doppelsalz fluorescieren weit schwächer, so dass man nur drei Fluorescenzbanden sieht.

9) *Phosphate* (vergl. p. 766). Nach Morton und Bolton geben das *Di*-Uranylphosphat mit verschiedenen Molecülen Krystallwasser, ebenso das Pyrophosphat sowie die Calcium- und Cupfer-Doppelsalze das gleiche Fluorescenzspectrum, das (nach Zeichnung) aus acht Banden besteht, deren Maxima bei 640, 695, 573, 550, 527, 509, 488, 479 liegen. Das Mono-Phosphat besitzt sowohl fest, wie gelöst ein aus acht breiten, durch schmale, dunkle Zwischenräume getrennten Banden bestehendes Spectrum, für welches Morton und Bolton eine Zeichnung geben. Die Banden der Lösung sind schmaler, liegen näher zusammen und sind gegen die Banden des festen Salzes nach dem Roth verschoben. Man erhält aus der Zeichnung für die Wellenlängen der Mitten der Banden des festen Salzes: 651, 617, 585, 560, 520, 510, 488, 472, für die Lösung 647, 620, 591, 565, 538, 516, 492, 480.

9) *Sulfate* (vergl. p. 765). Morton und Bolton untersuchen verschiedene Sulfate und Doppelsalze derselben. Das neutrale und das saure Salz geben Fluorescenzspectra, die etwas verschieden sind, und die sich aus acht Banden aufbauen. Das wasserfreie saure Salz besitzt das gleiche Spectrum wie das Salz mit Krystallwasser, indess sind die Maxima der Fluor.-Banden verschoben. In Lösung zeigen das neutrale und das saure Salz das gleiche Fluorescenzspectrum, nur sind die Banden verwaschener. Auch die Doppelsalze geben gelöst alle das gleiche Fluorescenzspectrum. Man findet bei Morton Zeichnungen, nach welchen die Wellenlängen der Maxima der Banden in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Normales Sulfat	652	615	587	560	534	511	489	477
Dasselbe, theilweise wasserfrei	658	623	595, 591	565, 561	538, 535	516, 513	482, 487	478
Dasselbe, nach Entziehung von 6 % Wasser	657	623, 615	597, 590	565, 559	538, 534	517, 513	482, 489	477
Saures Sulfat	658	624	593	563	539	515	493	478
Dasselbe, wasserfrei	658	623	590	560	535	510	490	473
Amm.Uranylsulfat + 2 Mol. H_2O	647	621	590	561	534	514	494	478
	alle Banden am violetten Rande scharf.							
Dasselbe, wasserfrei	657	630	595	567	541	517	494	483
	alle Banden schwächer und weniger scharf begrenzt.							
Dasselbe, geglüht	647	618	583	555	530	506	488	475
Amm.-Diuranylsulfat	648	617	584	555	529	506	488	475
	alle Banden am violetten Rande scharf.							
Magnesium - Uranylsulfat + 4 H_2O	—	624	594	569	541	518	495	483
	die Zahlen geben die Kanten der Banden, nur die letzte die Mitte.							
Dasselbe, + 7 H_2O	—	608	579	539	527	504	485	483
	die Zahlen geben die Kanten der Banden, nur die letzte die Mitte.							
Kalium-Uranylsulfat	647	615	587	558	533	510	489	475
	alle Banden am violetten Rande scharf.							
Rubidium-Uranylsulfat	654	621	591	563	538	515	495	477
	das wasserfreie Salz giebt das gleiche Spectrum, nur schwächer.							
Natrium-Uranylsulfat	663	629	593	568	538	513	490	475
	je nach dem Wassergehalt ändern die Banden ihr Aussehen und ihre Lage; man findet häufig Gemische der verschiedenen Fluorescenzspectra der Hydrate.							
Thallium-Uranylsulfat	649	—	—	—	—	516	481	—

II. Uranosalze.

Uranofluorid zeigt ebenso wie das *K*— und *Na*— Doppelsalz nach Morton und Bolton keine Fluorescenz.

Uranotetrachlorid fluor. in Lösungen stahlblau. [1])

1) V. Kohlschütter und H. Rossi, Ber. chem. Ges. **34.** 2. p. 1472—1479 (1907).

III. Uranglas.

Uranglas (vergl. auch p. 765, p. 1029) ist von Stokes, Becquerel, Pierre, Hagenbach, Lubarsch, Lommel und anderen genauer untersucht worden. Stokes findet 5, Becquerel 6, Hagenbach 5 Maxima im Fluorescenzspectrum, die nach Hagenbach die Wellenlängen 598, 595, 550, 536, 511 besitzen und der Intensität nach die Reihenfolge III, IV, II, V, I haben. Erregend wirken nur drei Streifen 511—486, 470—460 und von 450 ab nach dem Violett. Lubarsch findet [1]) abweichend von Hagenbach fünf Minima (also sechs Maxima). das Fluorescenzspectrum reicht von 650 bis 416 und hat Minima bei 638, 599, 575, 556, 527. Lommel [2]) rechnet Uranglas in die erste Classe und giebt für den Bereich des Fluor-Spectrums 610 bis 493 mit Maximum bei 535, für das erregende Maximum 495. G. C. Schmidt [3]) giebt für das Maximum der Fluor. 535, dasjenige der Absorption 497. Nichols und Merritt [4]) geben die Intensitätscurve des Fluorescenzspectrums einer besonderen Sorte von Uranglas. Das Spectrum bestand aus einem einzigen Bande mit einem Maximum bei 5240. Die grösste wirksame Wellenlänge war 5390. Bei Anregung mit den Wellenlängen 4070 oder 5076 änderte das Fluorescenzlicht seine Zusammensetzung nicht.

Uranochromin (Krukenberg) fluor. grün. Siehe p. 236.

Uranidin (Krukenberg), der alcoholische oder wässrige Auszug aus der Haut von Holothuria Poli, fluor. grün. Siehe 237.

Urobilin (Jaffé) fluor. in alcalischer Lösung grün, siehe p. 103, neutral nach Eichholz schwach grün (siehe p. 168) mit $Zn\,Cl_2$ intensiv grün, mit NH_3 gar nicht; pathologisches Urobilin fluor. schwächer, (siehe p. 170); nach Garrot und Hopkins verstärkt NH_3 die Fluorescenz (p. 170, p. 190).

Urochrom (Thudichum) fluor. mit $Zn\,Cl_2$ und NH_3 grün.

V

Vaselin fluor. unrein grün, rein blau. [5])

Veratrin fluor. in Alcohol und Aether blau. [6])

Vesuvian siehe p. 1050.

Vesuvin siehe § 429.

W

Wasserstoffsuperoxyd siehe p. 1028.

Weissbleierz siehe p. 1051.

---

1) O. Lubarsch, Pogg. Ann. **153**. p. 433 (1874).
2) E. Lommel, Wiedem. Ann. **3**. p. 251—283 (1878).
3) G. C. Schmidt, Wiedem. Ann. **58**. p. 103—130 (1878).
4) E. Nichols und E. Merritt, Physic. Rev. **19**. p. 18—36 (1904).
5) Noack, p. 140.
6) G. G. Stokes, Phil. Trans. 1852. II. p. 486.

X

Xanthen siehe noch p. 1159.

Xanthydrol fluor. in concentrirter Schwefelsäure grün.

Xanthion fluor. in Schwefelkohlenstoff schwach, in Schwefelsäure stark grün [1]), in heissem Alcohol roth. [2])

Xanthon fluor. in conc. Schwefelsäure schwach blau [3]); 0,02 gr in 50 ccm Alcohol gelöst und mit *Hg*-Quarzlampe angeregt, liefern ein Fluorescenzband zwischen 4300 und 3600 mit Maximum bei 3800 [4]). Vergl. auch p. 1058.

Xanthonoxim fluor. in Schwefelsäure blau. [5])

Xanthonphenylimin fluor. in Schwefelsäure grün. [6])

Xanthon-phenylhydrazon fluor. in conc. Schwefelsäure grün [7]), ebenso das Dixanthon. [8])

Y

Ytterbium, das Chlorür (*Sa-*, *Dec*-haltig) fluor. gelöst im Lichte eines *Cd*-Funkens hellgrün, indigoblau, wenn *Tb*-haltig. [9])

Yttrium, *Yα* (Soret), Chlorür-*Tb*-haltig fluor. in Lösungen sehr schwach grünlich. *Yb* (Soret) fluor. indigoblau. [10])

Z

Zirconium, das Sulfat und Chlorür fluor. gelöst im Lichte eines *Cd*-Funkens schwach blau. Einschalten eines Glases vor den *Cd*-Funken schneidet die Fluor. nicht ganz ab. [11])

Zitronensäure siehe p. 1028.

Zoocyanin (Colasanti) fluor. in Wasser. [12]) Siehe p. 237.

---

1) R. Meyer und E. Saul, Ber. chem. Ges. **26**. p. 1276—1279 (1893).
2) C. Gräbe und P. Röder, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1688—1690 (1899).
3) R. Meyer und J. Szanecki, Ber. chem. Ges. **33**. 2. p. 2577—2684 (1900).
4) R. Meyer, Festschrift, p. 189.
5) J. Stark und R. Meyer, Physic. Zs. **8**. p. 250—255 (1907).
6) C. Gräbe und P. Röder, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1688—1690 (1899).
7) C. Gräbe und P. Röder, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1688—1690 (1899).
8) C. Gräbe und P. Röder, Ber. chem. Ges. **32**. 2. p. 1688—1690 (1899).
9) St. von Kostanecki und S. Seidmann, Ber. chem. Ges. **25**. p. 1654—1668 (1893).
10) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 261—294 (1880).
11) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 261—294 (1880).
12) J. L. Soret, Arch. sc. phys. nat. (3) **4**. p. 261—294 (1880).

AUTOREN-REGISTER.

Die Autoren, welche in dem Verzeichnis der fluorescirenden Substanzen vorkommen, sind in dieses Register nicht aufgenommen.

SACH-REGISTER.

Die Namen, welche in dem Verzeichnis der fluorescirenden Substanzen vorkommen, sind in dies Register nicht aufgenommen.

78*

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.



